

**Beiträge zur räumlich aufgelösten Analyse mittels Scanning  
Laserablation-ICP-Massenspektrometrie unter besonderer  
Berücksichtigung von Schichtsystemen und Supraleitern**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Plotnikov, Alexei

geboren am 1. August 1971 in Minsk

Gutachter: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

Eingereicht am: 15.07.2003

Tag der Verteidigung: 03.12.2003

## **Kurzfassung**

Die vorliegende Arbeit stellt die Ergebnisse der methodologischen Entwicklung räumlich aufgelöster Analyse mittels Scanning Laserablation-ICP-Massenspektrometrie dar. Eine neue Behandlung zur Quantifizierung transienter analytischer Signale wurde für die Wiederherstellung von Konzentrationsprofilen vorgeschlagen. Die Anwendung der entwickelten Modelle auf die räumlich aufgelöste Analyse mittels LA-ICP-MS ermöglicht verbesserten Informationsgewinn und lässt dadurch eine höhere räumliche Auflösung erreichen.

Die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS für die räumlich aufgelöste Bestimmung der Stöchiometrie in supraleitenden Borokarbiden wurde untersucht. Der Einfluss apparativer Größen auf das analytische Signal wurde aufgeklärt, um die Messbedingungen zu optimieren. Zusätzlich wurden Fraktionierungseffekte untersucht, um die Ursache und deren Auswirkung auf die Analyse supraleitender Borokarbiden zu erklären.

## **Abstract**

This work represents the results of the methodological development of spatially resolved analysis by scanning laser ablation ICP mass spectrometry. A new approach to the quantification of transient analytical signals was proposed to reveal the concentration profile. An application of the developed models on spatially resolved analysis by LA-ICP-MS allows to gain more information from experimental data and hence to achieve better spatial resolution.

The applicability of LA-ICP-MS to the spatially resolved determination of the stoichiometry of superconducting borocarbides was investigated. The effect of experimental parameters on analytical signals was elucidated in order to optimize the experimental conditions. In addition, fractionation effects were investigated to identify the causes for fractionation and their influence on the analysis of superconducting borocarbides.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	5
1. Einleitung und Aufgabestellung .....	8
2. Grundlagen der LA-ICP-MS-Technik. Gerätetechnische Beschreibung .....	11
2.1. Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) .....	11
2.1.1. Aufbau eines ICP-MS unter besonderer Berücksichtigung des PlasmaQuad 2+ .....	11
2.1.2. ICP-Anregung .....	12
2.1.3. Das Interface und die Ionenoptik .....	14
2.1.4. Massenfilter .....	15
2.1.5. Detektor .....	20
2.1.6. Interferenzen .....	20
2.1.7. Datentransfer .....	21
2.2. Laser-Mikrosampler .....	22
2.2.1. Grundlagen der Laserablation .....	24
2.2.2. Vergleich verschiedener Lasertypen .....	26
3. Räumlich aufgelöste Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS .....	27
3.1. Arten orts aufgelöster Analyse mittels LA-ICP-MS .....	27
3.2. Einfluss der Eigenschaften des transienten Signals auf die analytischen Güteparameter .....	29
3.2.1. Genauigkeit .....	29
3.2.2. Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen .....	31
3.2.3. Räumliche Auflösung .....	32
3.3. Beispiele für räumlich aufgelöste Analysen mittels Scanning-LA-ICP-Spektrometrie .....	34
3.3.1. Lateral aufgelöste Analyse .....	34
3.3.2. Tiefenprofilanalyse .....	35
3.3.3. Vergleich mit anderen Methoden .....	37
3.4. Behandlung zur Interpretation des transienten analytischen Signals der LA-ICP-MS .....	41
3.4.1. Darstellung transientser Signale als Superposition der Einzelschussantworten ..	41
3.4.2. Beziehung der Parameter der Einzelschussfunktion zu apparativen Größen ....	44
3.4.3. Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils aus transienten Messdaten .....	47

3.4.3.1	Wiederherstellung des Profils des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion aus transienten Messdaten .....	47
3.4.3.2	Berücksichtigung der Laserfleckgeometrie bei der lateralen Profilanalyse .....	49
3.4.3.3	Berücksichtigung der Kraterentwicklung bei der Tiefenprofilanalyse. Tiefenauflösungsfunktion.....	53
3.4.4.	Einfluss des Transportsystems auf die räumliche Auflösung. Anwendung des Behandlungsalgorithmus auf Modellproben.....	69
3.4.4.1	Lateral aufgelöste Analyse .....	70
3.4.4.2	Tiefenprofilanalyse .....	74
3.4.4.3	Einfluss des Gasmediums auf die räumliche Auflösung .....	75
3.5.	Tiefenprofilanalyse von verschiedenen Ti-haltigen Einschichtsystemen .....	80
3.5.1.	Einfluss apparativer Größen auf die Schichtdickenbestimmung .....	81
3.5.2.	Vergleich von LA-ICP-MS und GD-OES .....	85
3.5.3.	Einfluss apparativer Größen auf die Tiefenauflösung.....	86
4.	Anwendung der LA-ICP-MS für Stöchiometriebestimmungen.....	88
4.1.	Motivation .....	88
4.1.1.	Analytische Voraussetzungen der LA-ICP-MS für die Stöchiometriebestimmung .....	88
4.1.2.	Supraleitende Borokarbide: Eigenschaften und Besonderheiten der Analyse...	91
4.2.	Einfluss von Eigenschaften der Probeoberfläche auf die Messergebnisse.....	94
4.3.	Stöchiometrie und Homogenität in supraleitenden Borokarbid.....	100
4.3.1.	Herstellung der Referenzproben.....	100
4.3.2.	Einfluss apparativer Größen auf die Messergebnisse.....	101
4.3.3.	Kalibrationsverfahren mit Anwendung synthetischer Standards .....	106
4.3.4.	Untersuchung der Fraktionierungseffekte .....	108
4.3.5.	Profilierung einer Schmelzzone in einer einkristallinen <1221>-HoNiBC-Probe.....	111
5.	Zusammenfassung und Ausblick .....	113
	Literaturverzeichnis .....	117
	Danksagung .....	131
	Anhang .....	133



## Abkürzungsverzeichnis

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
amu	atomare Masseneinheit
EDXS	energiedispersive Röntgenspektrometrie
ESMA	Elektronenstrahl-Mikroanalyse
GD	Glimmentladung
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarot
LA	Laserablation
LAMMA	Laser Microprobe Mass Analysis
LIBS/LIPS	Laser Induced Breakdown/Plasma Spectrometry
MS	Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze
OES	Optische Emissionsspektrometrie
RBS	Rutherford-Rückstreuungs-Spektroskopie
RF	Radiofrequenz
RSD	relative Standardabweichung
SEM	Scanning-Elektronenmikroskopie
SSIMS/DSIMS	statische/dynamische Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
TOF	Flugzeit
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse
UV	Ultraviolett
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektrometrie

$a_i$	Gewichtskoeffizient
$a_u, q_u$	Parameter des Stabilitätsdiagramms des Quadrupols
$A_r$	Parameter, der die Krümmung des Laserstrahls in der Nähe des Brennpunkts bedingt
$d_0$	Strahldurchmesser im Brennpunkt
$c, c(u), c(x), c(z)$	Konzentration, Konzentrationsprofil
$c_{AZ}$	Konzentration der Absorptionszentren
$c_{Element}$	durchschnittliche Konzentration eines Elements in der pro Schuss ablatierten Menge der Probe
$c_{NG}$	Nachweisgrenze
$\tilde{c}(\omega)$	Fourier-Image des Konzentrationsprofils $c(z)$
$F$	Gasflussrate
$\hat{F}_G$	gerätespezifischer Operator
$h(t)$	Kronecker-Delta-Funktion
$I, I(t), I(x), I(z)$	Signalintensität
$I^{ES}, I_i^{ES}(t)$	transientes Profil der Einzelschussantwort, Einzelschussfunktion
$I_0, I_0(t), I_0(x), I_0(z)$	extensiver Parameter der Einzelschussfunktion
$\tilde{I}_0(\omega)$	Fourier-Image des $I_0(z_{\max})$ -Profils
$\hat{K}$	Kinetikoperator
$K(x_1, x_2)$	Kinetikfunktion
$L(u_{0,i})$	Integrationsbereich
$m$	Ionenmasse
$m_0$	pro Schuss ablatierte Masse der Probe
$m_{Element}$	pro Schuss ablatierte Masse des Analyten (Elements)
$p$	Parameter der Einzelschussfunktion
$R$	Abtragsrate
$R_{Mass}$	Massenauflösung
$r_0, r_0(z)$	Radius des Ablationsbereiches
$r_0^{OF}$	Radius des Ablationsbereiches am Oberflächenniveau
$r_{Q,0}$	innerer Radius des Quadrupols
$\hat{S}$	Empfindlichkeitsoperator
$S, S'$	Empfindlichkeitsfaktor
$S_G$	gerätespezifischer Empfindlichkeitsfaktor
$\hat{T}$	Transportoperator
$T(x_1, x_2)$	Transportfunktion eines einzelnen L
$T^{MS}(\tau, t)$	Transportfunktion des Pulszuges
$t, \tau$	Zeit
$t_0, t_{0,i}, \tau_0$	Zeitpunkt des Laserpulses $i$
$t_1$	Parameter der Einzelschussfunktion
$t_2$	Parameter der Einzelschussfunktion
$u, x, y, z$	räumliche Koordinaten

$u_0, x_0, x_{0,i}$	Position des Fokus während des Schusses $i$
$U$	Gleichspannung
$V$	Volumen der Ablationszelle
$V_Q$	Wechselspannung des Quadrupols
$V_{Q,0}$	Amplitude der Wechselspannung des Quadrupols
$v$	laterale Geschwindigkeit
$Z$	Ionenladung, Ordnungszahl des Elementes in Tabelle 3
$z_{\max}(t)$	bis zum Zeitpunkt $t$ erreichte Tiefe des Ablationskraters
$\alpha$	Extinktionskonstante
$\Delta c$	Konzentrationsdifferenz (Höhe der Stufe auf stufenförmigem Konzentrationsprofil)
$\Delta c_{\min}$	minimale nachweisbare Änderung der Konzentration
$\Delta u_{\min}$	maximale räumliche Auflösung
$\Delta x$	laterale Auflösung
$\Delta z$	Tiefenauflösung
$\Delta z_0$	Vertiefung des Kraters (pro Schuss)
$\overline{\Delta z_0}$	durchschnittliche Vertiefung des Kraters (pro Schuss)
$\Delta z_S$	Tiefenbereich, innerhalb dessen sich der Kraterradius von $r_0$ bis 0 vermindert
$\delta(t)$	Dirac-Delta-Funktion
$\Phi, \Phi(r)$	Leistungsdichte, radiales Profil der Leistungsdichte
$\Phi_0, \Phi_0(z)$	Leistungsdichte im Mittelpunkt des Laserflecks
$\Phi_{SW}$	Leistungsdichte für Ablationsschwellenwert
$\xi(\Phi)$	Effektivität der Energiekopplung
$\rho_{\text{Schüsse}}$	Anzahl der Schüsse pro Längeneinheit bei der Linienablation
$\sigma$	Standardabweichung
$\sigma_{BP}$	Schwankung des Signals für Blindprobe
$\Omega(z_{\max}, z)$	Tiefenauflösungsfunktion
$\tau_{\text{Puls}}$	Pulsdauer
$\omega$	Umlauffrequenz
$\omega_i$	Massenanteil des Analyten $i$
$\varpi(z_{\max})$	Verhältnis zwischen Krater- und Strahlradien bei der Tiefe $z_{\max}$

# 1. Einleitung und Aufgabestellung

Mit jedem Jahr erhöht die moderne Werkstoffwissenschaft die Anforderungen an die Qualität der analytischen Informationen. Bei den Methoden zur Analyse fester Proben müssen dabei häufig sich widersprechende Anforderungen erfüllt werden, beispielsweise wenn eine hohe räumliche Auflösung bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit und Genauigkeit erforderlich ist. Für die industriellen Anwendungen sind dagegen Schnelligkeit und einfache Durchführbarkeit der Analyse am wichtigsten. Infolge der Flexibilität bei der Auswahl der Messbedingungen stellt die Laserablation-ICP-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS) eine attraktive analytische Methode für grundlegende Untersuchungen fester Proben und auch für Routineanwendungen in der industriellen Qualitätskontrolle dar.

Seit dem ersten Einsatz eines gepulsten Lasers für die Probezuführung bei der massenspektrometrischen Analyse mit induktiv gekoppeltem Plasma als Ionenquelle [GRAY, 1985] findet die LA-ICP-MS eine breitere Anwendung in der analytischen Praxis. Information über Grundlagen und Anwendungen der Methode wurden bereits in einer Reihe von Übersichtsartikeln publiziert [MOENKE-BLANKENBURG, 1989; BECKER und DIETZE, 1998; GÜNTHER et al., 1999; GÜNTHER und MERMET, 2000; RUSSO et al., 2002b].

Obwohl es zahlreiche Veröffentlichungen zur LA-ICP-MS in den letzten Jahre gab (etwa 80-100 pro Jahr), stieg die Anzahl der Publikationen, die sich mit scannender orts aufgelöster Analyse mittels LA-ICP-MS beschäftigen, nicht über 30, darunter nur vereinzelte Beiträge zu methodischen Aspekten dieser Analysenform. Unter „scannender orts aufgelöster Analyse“ versteht man diejenige Analysenart, bei deren sich die Position der lokalen Erfassung der analytischen Information während des Messprozesses kontinuierlich ändert. Jeder Messpunkt des erhaltenen transienten analytischen Signals lässt sich mit einem entsprechenden Ort der Probe verbinden.

Beispiele für die Analyse mittels scannender LA-ICP-MS finden sich in vielen Wissenschaftsgebieten, z.B. Alterbestimmung und Homogenitätsanalyse von Systemen und Mineralen [CHENERY et al., 1995; CAMPBELL und HUMAYUN, 1999; TOLAND et al., 2000; LI et al., 2001], Untersuchung der jahreszeitabhängigen Variationen des Elementgehaltes in Korallen [SINCLAIR et al., 1998], Homogenitätsanalyse von Polymeren [DOBNEY et al., 2000], Profilierung der Elementverteilung in Zähnen [LOCHNER et al., 1999], Analyse dünner metallischer Muster auf Silizium- oder Polymersubstrat für die Mikroelektronik [BI et al., 2000b], Bestimmung von Spurenelementen in altertümlichen Manuskripten [WAGNER et al., 1999], Tiefenprofilanalyse und Bestimmung der Dicke verschiedener Schutzschichten auf Stahl

[MOCHIZUKI et al., 1991; BLEINER et al., 2000b; PLOTNIKOV et al., 2001] oder Tiefenprofilanalyse an Silikatgläsern [MANK und MASON, 1999].

Neben Ergebnissen, die mittels LA-ICP-Massenspektrometrie erhalten wurden, konnten auch mit optischer LA-ICP-Emissionsspektroskopie als Detektionsprinzip wichtige Erkenntnisse für die orts aufgelösten Analyse gewonnen werden. Beispiele für die Anwendung von scannender LA-ICP-MS und –OES sind die Tiefenprofilanalyse von Nitrierstahl [KANICKY et al., 1996], Wolframkarbidschichten [KANICKY et al., 2000a; KANICKY et al., 2000b; KANICKY et al., 2000c], Sn-beschichteter Gläser [MASON und MANK, 2001], ZrTiN-Schichten [KANICKY et al., 1997a] und metallkeramischen Wechselschichten [KANICKY et al., 1997b].

Allerdings sind analytisches Potential sowie räumliches Auflösungsvermögen der Methode bis jetzt noch unzureichend untersucht und ausgeschöpft. Das betrifft vor allem die quantitative Interpretation transienter Signale, die neben der Aufklärung der Übereinstimmung zwischen Signalintensität und Elementkonzentration auch die der Beziehung zwischen Signalverlauf und Konzentrationsprofil erfordert. Ohne Modelle der Informationserfassung für die Berücksichtigung von Transporteffekten und Ablationskinetik ist nur eine qualitative Interpretation möglich. Mit Ablationskinetik sind Geschwindigkeit und räumliche Verteilung des Probenabtrags nach der Laserbestrahlung gemeint.

Die Quantifizierung der Messergebnisse sollte deshalb Modelle der Prozesse enthalten, die während Ablation und Materialtransfer zur ICP-Fackel ablaufen. Allerdings ist die genaue mathematische Beschreibung der Gesamtheit dieser Prozesse äußerst kompliziert und schwerlich möglich [NIEMAX, 2001]. Dies bedingt die Anwendung halbempirischer Modelle, die sich auf experimentelle Daten gründen.

Während Ablationsprozesse im Vakuum recht gut untersucht wurden [MILLER, 1994], erfordert die Ablation im inerten Gasmedium zusätzlich eine Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Laserstrahlung, laserinduziertem Plasma und Trägergas. Die für Vakuum-Bedingungen entwickelten Modelle zum Ablationsprozess liefern wegen der großen Unterschiede beim Stoff- und Wärmetransport zwischen Vakuum und Inertgas unter Normaldruckbedingungen nur unbefriedigende Ergebnisse für die LA-ICP-MS. Modelle von [MAN et al., 1997; CHAN et al., 1998; LEUNG et al., 1998; GARRELIE et al., 1999; GUSAROV et al., 2000], die den Einfluss des Ablationsmediums berücksichtigen, sind bisher zu kompliziert für eine routinemäßige Anwendung zur Quantifizierung der Messergebnisse. Eine sorgfältige Untersuchung der Faktoren, die die Charakteristiken der Methode beeinflussen (Genauigkeit, Sensitivität und räumliche Auflösung) ist notwendig, da eine genaue Beschreibung der Wirkung jedes Parameters auf das analytische Signal schwierig ist.

Ausgehend von obenerwähnten Voraussetzungen lässt sich das Ziel der vorliegenden Arbeit folgendermaßen formulieren: Entwicklung einer allgemeinen Behandlung der Messdaten für die Quantifizierung transienter Signale, um das Vermögen der Scanning-Laserablation-ICP-Massenpektrometrie für die räumlich aufgelöste Analyse von verschiedenen inhomogenen Systemen zu erweitern. Dafür werden mathematische Modelle zur Bildung des analytischen Signals ausgearbeitet, bei denen verschiedene Dispersionsquellen berücksichtigt werden. Das betrifft vor allem Effekte der Signalverzerrung aufgrund des Transports des laserinduzierten Aerosols und der Kraterentwicklung. Berücksichtigung dieser Effekte kann zur Erhöhung der räumlichen Auflösung der Methode führen. Ein wichtiger Schritt dazu ist die Formulierung der Anforderungen an die bei externer Kalibration in der orts aufgelösten Analytik verwendeten Referenzproben.

Eine weitere Aufgabe besteht in der Aufklärung der Anwendbarkeit der Methode für die Stöchiometriebestimmung von Materialsystemen, bei denen eine interne Standardisierung nicht angewendet werden kann. Dafür muss der Einfluss verschiedener apparativer Größen sowie der Eigenschaften der Probe auf das analytische Signal untersucht werden, um die Ablationsbedingungen optimieren zu können.

## 2. Grundlagen der LA-ICP-MS-Technik. Gerätetechnische Beschreibung

### 2.1. Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die ICP–Massenspektrometrie wird bereits seit mehr als 20 Jahren in der analytischen Praxis eingesetzt und ist seit Anfang der 90iger Jahre eine Routinemethode geworden. Eine sehr ausführliche Übersicht über Grundlagen und Anwendungen der ICP-MS wurde von [MONTASER, 1998] veröffentlicht.

#### 2.1.1. Aufbau eines ICP-MS unter besonderer Berücksichtigung des PlasmaQuad 2+

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines ICP-Massenspektrometers mit laserunterstützter Probenzuführung. Die Analysenprobe wird nach dem laserinduzierten Abtrag in der Ablationskammer durch die Abkühlung der Plasmawolke in ein Aerosol überführt und in die *Fackel* des induktiv gekoppelten Plasmas durch die Polymerschläuche transportiert. In der Plasmafackel werden die im Aerosol enthaltenen Elemente bei Atmosphärendruck und Temperaturen von  $>5000\text{ K}$  atomisiert und ionisiert. Für die meisten Elemente ist der Ionisationsgrad unter diesen Bedingungen größer als 90%. Durch ein Einlasssystem (*Interface*) wird das entstandene Gemisch aus Elektronen, Argongas, Argon-Ionen, verschiedenen Molekülionen und Elementionen in das Massenspektrometer (MS) eingezogen. Das Interface wirkt als 2-stufige Druckreduktionseinheit, von  $10^5\text{ Pa}$  (Plasma) über  $2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$  (Extraktionsstufe) auf ca.  $8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  (Analysenvakuum). Nach dem Passieren der *Ionenoptik* werden die Ionen im *Massenfilter* (*Quadrupol*-Typ im angegebenen Fall) nach ihrem Masse zu Ladungsverhältnis ( $m/Z$ ) getrennt und im *Detektor* registriert.

Da jede Komponente des LA-ICP-MS-Gerätes bei der Analyse einen Einfluss auf die erzeugten Signale ausübt, ist eine ausführliche Betrachtung der Einflüsse für eine Optimierung der experimentellen Bedingungen sowie eine Beseitigung systematischer Fehler bzw. eine Verringerung der zufälligen Schwankung der Messdaten notwendig.

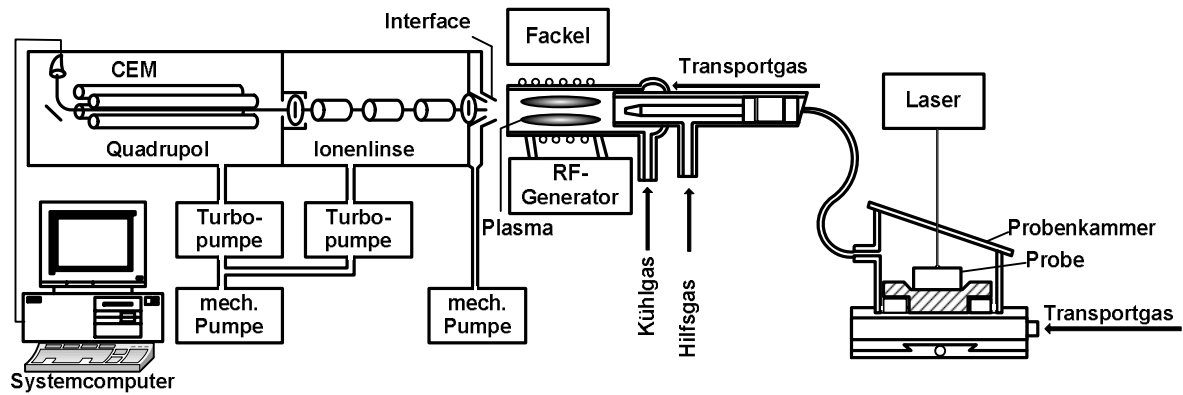


Abb. 1: Schematische Darstellung eines LA-ICP-MS Gerätes [HOFFMANN, 1997].

### 2.1.2. ICP-Anregung

Das induktiv gekoppelte Plasma ist eine elektrodenlose Entladung im Ar-Gas (es können prinzipiell auch Mischungen von Argon mit anderen Gasen verwendet werden, z.B. Helium, Stickstoff oder Neon), die bei Atmosphärendruck betrieben wird [TURNER und MONTASER, 1998]. Durch Einkopplung elektromagnetischer Energie aus einem Hochfrequenzgenerator (RF-Generator) wird das Plasma erzeugt. Der Begriff des Plasmas bezeichnet hier ein ICP-Argonplasma (bzw. von anderen Gasen) unter den folgenden Bedingungen:

- Normaldruck ca. 1bar,
- kinetische Temperatur von 4600 bis 23000 K (Elektronen).

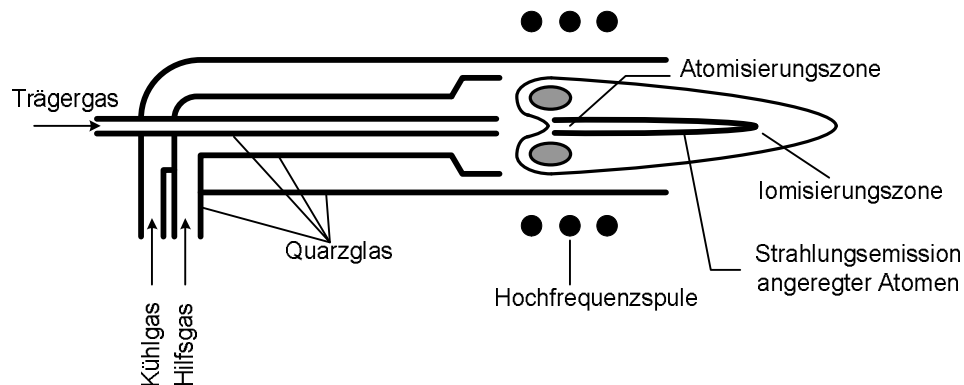


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer Plasmafackel.

Die Energie wird über eine Sendespule induziert, die als primärer Teil eines Hochfrequenztransformators wirkt. Die elektromagnetische Kraft bewirkt eine permanente Beschleunigung der Ionen und Elektronen im Plasma, die die so gewonnene kinetische Energie auf weitere Teilchen übertragen können. Dadurch kommt es zunächst zur Verdampfung (Atomisierung) der Partikel (bei flüssiger Probeneinführung werden die Partikeln zuerst getrocknet) und letztendlich zur effektiven Ionisierung der Atome in der Zone mit der höchsten



Temperatur (Abb. 2). Innerhalb des Bereiches zwischen Atomisierungs- und Ionisierungszone wird von den angeregten Atomen Strahlung emittiert und bei der optischen Spektrometrie als analytisches Signal registriert. Im Vergleich mit dem nach der Zerstäubung einer wässrigen Lösung [OLESIK und BATES, 1995] gebildeten Aerosol besteht das laserinduzierte Aerosol aus festen Partikeln, die relativ schwer atomisierbar sind [HALICZ et al., 1993]. Die Atomisierungseffizienz ist dabei der Partikelgröße umgekehrt proportional [ARROWSMITH und HUGHES, 1988], weshalb nur der Beitrag der relativ kleinen Partikel ( $< 1 \mu\text{m}$  Größe) bedeutend ist [HOUK et al., 1997]. Dies führt zu einer verringerten durchschnittlichen Anregungseffizienz des in die Plasmafackel transportierten Probenmaterials. Zusätzlich verursacht die Atomisierung größerer oder über die Ausgangskonzentration hinaus angereicherter Partikel die Erzeugung von Spitzen im registrierten transienten Signal [HIRATA und NESBITT, 1995; OUTRIDGE et al., 1996].

Das Plasma wird innerhalb eines Quarzglasrohres (Abb. 2) erzeugt. Bedingt durch die Geometrie von konzentrischen Glasröhren und Spule entsteht ein torroidales Plasma, das die höchste Temperatur (ca.  $10^4 \text{ K}$ ) in einer Ringzone in Höhe der Mitte der Spule besitzt. Zum Zünden des Plasmas wird bei angelegter Hochfrequenzspannung eine kurze Gleichspannungsentladung (Tesla-Funken) erzeugt.

Die Gasflüsse haben die folgenden Aufgaben:

- Das *Kühlgas* verhindert das Schmelzen der Quarzglaswand durch das Plasma; die Flussrate beträgt etwa 10-15 l/min.
- Das *Hilfsgas* speist das Plasma, verhindert das Schmelzen der Kapillarspitze des Trägergasrohres und reguliert die Position zwischen Plasma und Interface. Flussrate 0.7-1.0 l/min.
- Das *Trägergas* überführt das Aerosol aus dem Bereich der Probenzufuhr in das Plasma. Es erzeugt einen kälteren Kanal im Plasma, welcher zentraler oder axialer Kanal genannt wird. Flussrate 0.8-1.0 l/min.

Während der optimale Wert der Flussrate für Kühl- und Hilfsgas ziemlich konstant und kaum abhängig von der Zuführungsmethode ist, muss die Flussrate des Trägergases jeweils nach der Plasmazündung wegen einer thermischen Ausdehnung und Restdeformation der Befestigung der Fackel nach dem Abkühlen optimiert werden. Bei der Optimierung wird nicht nur eine möglichst hohe Signalintensität der gewählten Massenlinien sondern auch ein günstiges Niveau der Bildung von doppelt geladenen bzw. molekularen Ionen angestrebt [VAUGHAN und HORLICK, 1986; BLEINER et al., 2000a].

Die Bedingungen im ICP lassen die Bildung der Ionen mit Ladung  $Z=1,2$  zu. Da im Plasma die relativ leicht ionisierbaren Ar-Atome im großen Überschuss vorhanden sind ist eine

weitere Ionisierung der Atome des Probenmaterials kaum wahrscheinlich. Die Bildungsrate der doppelt geladenen Ionen liegt üblicherweise im Bereich von 0.5-5% bzw. noch darunter.

### 2.1.3. Das Interface und die Ionenoptik

Durch das Interface werden die im Plasma erzeugten Ionen in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers überführt. Da zwischen Plasma und Massenspektrometer ein Druckunterschied von fast 9 Größenordnungen aufrechterhalten werden muss, werden zwei differentiell gepumpte Druckstufen eingesetzt. Durch den „Sampler“-Konus in der ersten Stufe expandiert das Plasma zunächst in den Vorvakuumbereich ( $\sim 10^2$  Pa). Bei dieser Expansion bildet sich eine Überschallfront (Mach-Scheibe). Die Geschwindigkeit der Teilchen ist hier durch die Masse der Argon-Ionen bedingt. Die Öffnung des „Skimmer“-Konus in der zweiten Stufe ist genau in der Überschallzone positioniert, so dass alle Ionen mit gleicher Geschwindigkeit in die Ionenoptik eintreten (Abb. 3). Sampler und Skimmer werden aus naheliegenden Gründen aus gut wärmeleitendem Material (Ni, Cu, Al) gefertigt und sind auf wassergekühlten Halterungen angebracht. Zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften wird zum Teil der zentrale Bereich der Konen mit einem Platineinsatz versehen.

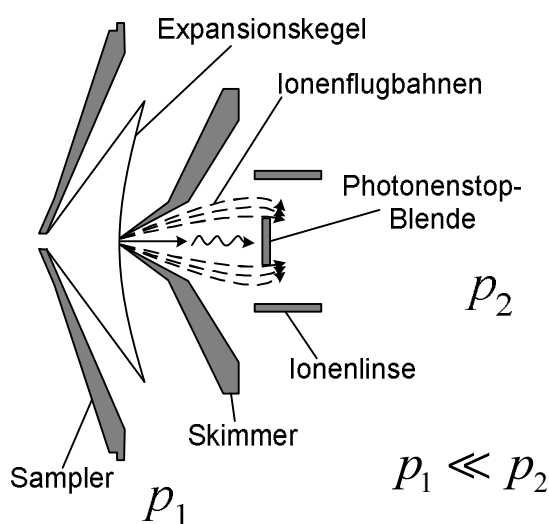


Abb. 3: Schema des Interfaces.

In der Ionenoptik hinter dem „Skimmer“-Konus wird der Druck durch eine Turbomolekularpumpe auf etwa  $10^{-1}$  Pa abgesenkt, so dass die Ionen bereits eine mittlere freie Weglänge von einigen cm besitzen. Demgegenüber steigen jedoch elektrische Wechselwirkungen (Raumladungseffekte) [GILSON et al., 1988], die die Ionen unterschiedlich stark ablenken. Hohe Massen sind davon in der Regel weniger stark betroffen als leichte Massen. Durch den Photonenstop wird die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers von den im Plasma

erzeugten Photonen abgeschirmt. Das dadurch erforderliche Umlenken der Ionen wird durch eine Ringelektrode bewirkt. Um die Raumladungseffekte in der Ionenoptik [TANNER, 1992] zu kompensieren, wird an der Elektrode eine variable, der momentan analysierten Ionensorte angepasste, Spannung angelegt.

#### 2.1.4. Massenfilter

Der Massenfilter selektiert die Ionen entsprechend ihrem Masse/Ladungsverhältnis  $m/Z$ . In der vorliegenden Arbeit wurde hauptsächlich ein ICP-Massenspektrometer mit einem Quadrupol-Massenfilter (VG Elemental PlasmaQuad 2+) eingesetzt. Zusätzlich wurden einige Experimente mit einem „Time-of-Flight“-Massenfilter (LECO Renaissance) durchgeführt [MYERS et al., 1994].

Der *Quadrupol-Massenfilter* besteht aus 4 axialen, zum Ionenstrahl quadratisch angeordneten elektrisch leitenden Stäben (hauptsächlich aus Molybdän oder metallbeschichteter Keramik), deren Form und Dimensionen sehr kritisch sind.

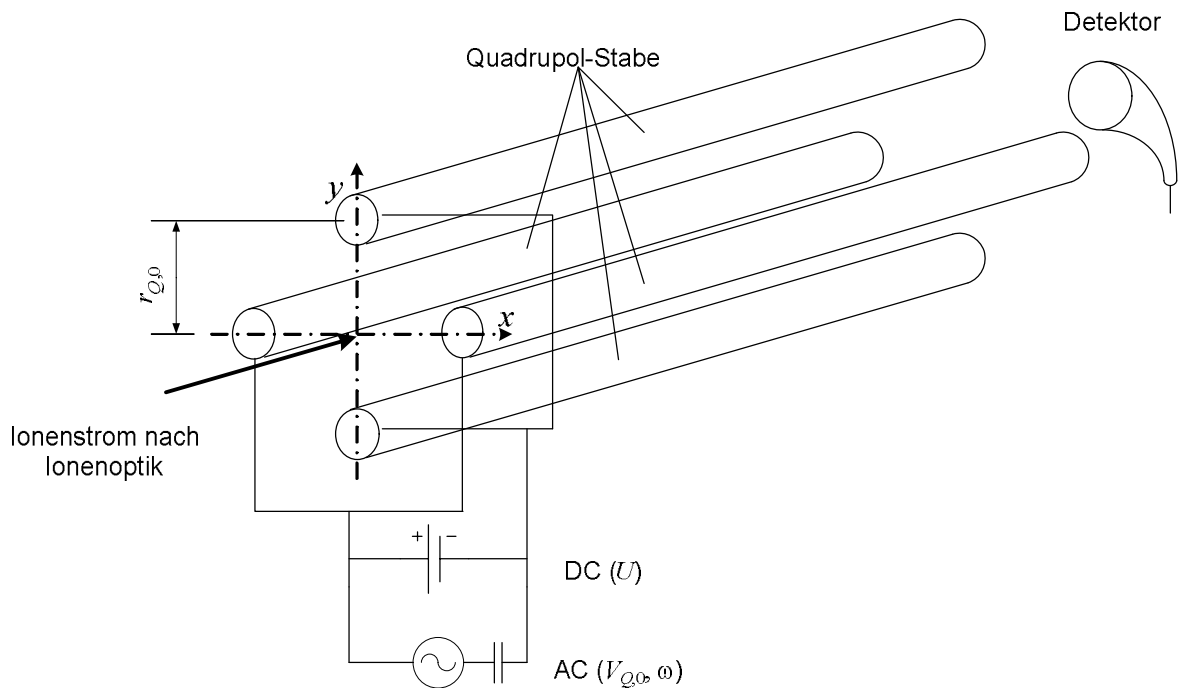


Abb. 4: Schema des Quadrupol-Massenfilters.

Die gegenüberliegenden Paare werden miteinander verbunden und paarweise an Wechsel- (Amplitude  $V_{Q,0}$ , Umlauffrequenz  $\omega$ ) und Gleichspannung ( $U$ ) angeschlossen (Abb. 4). Die Polung der DC-Spannung ist für die Paare entgegengesetzt. Dabei lässt sich das Potential für den

Punkt mit den Ortskoordinate  $(x, y)$  zum Zeitmoment  $t$  im Raum zwischen den Stäben folgendermaßen darstellen [DAWSON und WHETTEN, 1969]:

$$V_Q = \frac{x^2 - y^2}{r_{Q,0}^2} [V_{Q,0} \cos(\omega t) + U] \quad (1)$$

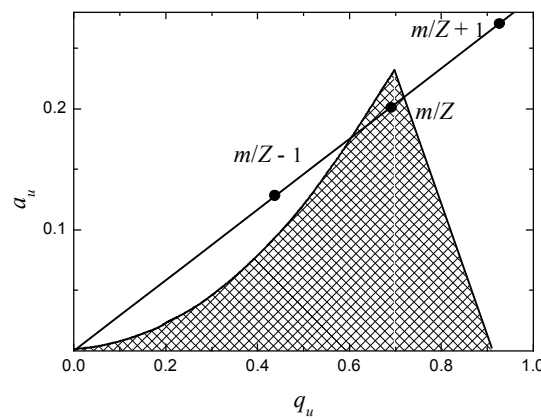
worin  $r_{Q,0}$  den Abstand zwischen Stabachse und Quadrupolachse (inner Radius) ergibt.

Das System kann in zwei Filtersysteme unterteilt werden. Die positive Ebene (Paar mit  $+U$ ) hat die Tendenz, die leichteren Ionen stärker abzulenken, wirkt somit als Hochpassfilter, während die negative Ebene (Paar mit  $-U$ ) eher die schwereren Ionen ablenkt, und somit als Tiefpassfilter fungiert. Die Kombination stellt dementsprechend ein Bandpassfilter dar mit einer "Bandbreite" von 0.5-0.8 amu.

Der resultierende Pfad der Ionen lässt sich im Stabilitätsdiagramm charakterisieren (Abb. 5). Das Stabilitätsdiagramm ist eine Darstellung des Parameters  $a_u = a_u(U, m/Z)$  als Funktion von  $q_u = q_u(V_{Q,0}, m/Z)$ :

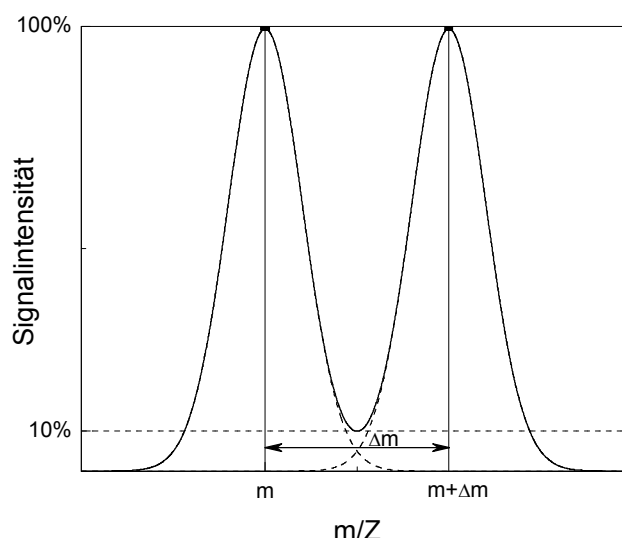
$$a_u = \frac{8eU}{(m/Z)\omega^2} \frac{1}{r_{Q,0}^2}, \quad q_u = \frac{4eV_{Q,0}}{m/Z\omega^2} \frac{1}{r_{Q,0}^2}, \quad u \in \{x, y\} \quad (2)$$

Solange die Werte für  $U$  und  $V_{Q,0}$  sich unterhalb der Spitze der Stabilitätszone auf der Scanlinie befindet, sind die Stabilitätsbedingungen für das entsprechende Masse/Ladungsverhältnis  $m/Z$  definiert. Um einen "Scan" der Massen zu erhalten werden  $U$  und  $V_{Q,0}$  bei gleich bleibendem Verhältnis  $U/V_{Q,0}$  verändert. Diese Änderung bewirkt, dass sich der Arbeitspunkt eines anderen  $m/Z$ -Verhältnisses in die stabile Region bewegt. Die Steigung der Scanlinie definiert den Grad der Auftrennung von  $m/Z$  gegenüber  $m/Z - 1$  bzw.  $m/Z + 1$ . Die Zunahme der Auflösung bewirkt allerdings eine Abnahme der Menge an durchgelassenen Ionen.



**Abb. 5: Stabilitätsdiagramm des Stromes der Ionen mit gegebenem  $m/Z$ -Verhältnis in Abhängigkeit von den Parametern des Quadrupols [DAWSON, 1976]. Die gerade Linie entspricht einem konstanten  $U/V_{Q,0}$ -Verhältnis (Scanlinie).**

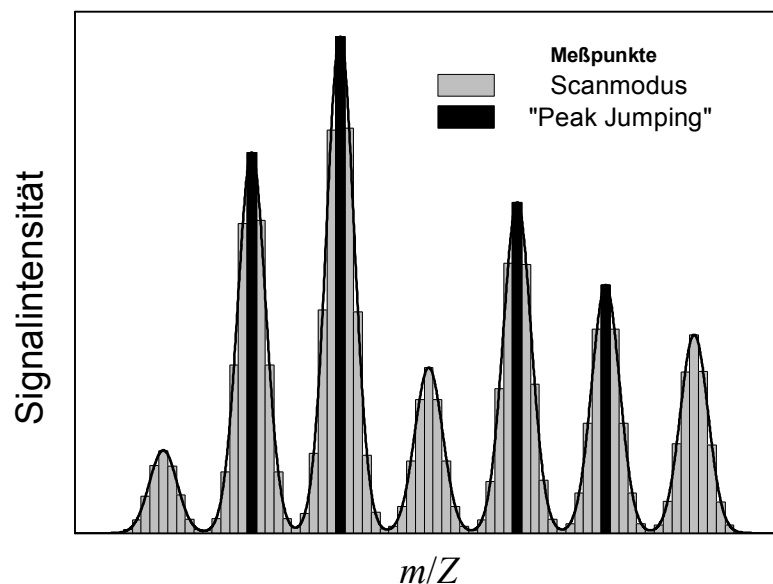
Bedingt durch die endliche Länge des Quadrupols sowie Toleranzen im Betrieb und Aufbau, ist die Trennung der Ionen jedoch nie vollständig. Insbesondere bei sehr hohen Ionensignalen kommt es daher zu einer starken Verbreiterung eines Peaks, so dass Signale auf den benachbarten Massen auftreten können (und dadurch Interferenzen verursachen). Die Trennkapazität des Massenspektrometers wird durch die Massenauflösung  $R_{Mass}$  charakterisiert:  $R_{Mass} = m/\Delta m$ , wobei  $\Delta m$  die kleinste Massendifferenz ist, die noch getrennt werden kann. Das Signalniveau des Tals zwischen zwei gleich hohen benachbarten Peaks  $m$  und  $m + \Delta m$  überschritt dabei nicht den Wert von 10% des Peakmaximums (Abb. 6) [INCZÉDY, 1998]. Da man häufig nicht zwei gleich hohe, benachbarte Massenpeaks hat, kann die Auflösung bestimmt werden, indem man für  $\Delta m$  nicht den Abstand der Peaks, sondern die Peakbreite des Peaks der Masse  $m$  auf halber Höhe einsetzt. In der ICP-MS werden Quadrupol-Massenspektrometer bei einer massenabhängigen Auflösung  $R_{Mass}$  von 1 bis etwa 1000 betrieben [BEAUCHEMIN, 2000].



**Abb. 6: Definition der Auflösung des Massenspektrometers.**

Die Registrierung der jeweiligen Ionensorte erfolgt sequentiell, d.h. pro Zeiteinheit wird ein  $m/Z$  detektiert. Da lediglich Spannungen verändert werden müssen, kann ein Messdurchgang („Sweep“) jedoch sehr schnell erfolgen. Bei einer *Integrationszeit* von 3 ms je amu und einer elektronischen Stabilisierungsphase („settling time“) von ebenfalls 3 ms/Messpunkt, benötigt ein komplettes Massenspektrum des relevanten Bereichs 6 – 238 amu eine Gesamtzeit von etwa 1.4 Sekunden. Eine geringere Anzahl an Isotopen sowie Messpositionen pro Isotop führt dementsprechend zu einer höheren Messgeschwindigkeit. Da insbesondere zeitlich variable (transiente) Messsignale mit möglichst hoher Zeitauflösung

gemessen werden sollten, muss in diesem Fall die Anzahl der Messpositionen sowie die Verweilzeit für jede einzelne Masse („Dwellzeit“) auf ein Minimum beschränkt werden. Für zeitlich konstante Signale führt eine Variation der Dwellzeit lediglich zu einer Beeinflussung des Rauschpegels des gemessenen Signals. Mit längeren Integrationszeiten, die entweder durch häufige Mittelwertbildung kurzer Einzelmessungen oder durch langes Verweilen auf einer Messposition bei wenigen Aufnahmen erhalten werden, verbessert sich die Stabilität des Signals [LABORDA et al., 2000]. Jedoch führt bei einem Quadrupol-Massenfilter die sequentielle Aufnahme mehrerer Massenlinien bei einer optimalen längere Dwellzeit bei der Scanning-Analyse zum Verlust an räumlicher Auflösung und zur Erhöhung der Standardabweichung der Intensitätsverhältnisse sowie zu deren Verzerrung („spectral skew“) [PETTKE et al., 2000]. Bei der orts aufgelösten Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS stellt deshalb die Optimierung der Dwellzeit einen Kompromiss zwischen Signalstabilität, räumlicher Auflösung und Richtigkeit der Bestimmung der Isotopenverhältnisse dar. Der optimale Wert für die Dwellzeit hängt für Quadrupol-Massenspektrometer von der Anzahl der Isotope pro Aufnahme, der Stabilisierungszeit des Quadrupols und der charakteristischen Zeit der Variierung des transienten Signals ab. Allerdings kann die Auswahl dieser Parameter in der Praxis von den Parametern der Datenspeicherung eingeschränkt sein. So kann zum Beispiel die Größe der Zwischenspeicher des Spektrometers die Pulsanzahl pro Messpunkt limitieren. Dadurch wird die Dwellzeit von der Signalintensität abhängig.



**Abb. 7: Vergleich der Messverfahren des Quadrupol-Massenfilters.**

Beim Messvorgang werden zwei Verfahren unterschieden (Abb. 7).

### Aufnahme von Spektren (Scanning)

In einer Aufnahme („Sweep“ oder „Reading“) wird ein bestimmter Massenbereich in sehr kleinen Schritten (10-20 Messpunkte/amu) erfasst und das Spektrum (Scan) in einem quasi kontinuierlichen Modus registriert. Dieser Modus wird eingesetzt, um das Auflösungsvermögen zu kontrollieren und Peakverbreiterungen durch hohe Ionensignale zu erkennen.

### Aufnahme der Signale am Peakmaximum („Peak Jumping“)

Hier wird in einem Sweep direkt von einer Massenposition zur nächsten gesprungen und es werden nur die Signale am Peakmaximum registriert, ohne die Zwischenbereiche zu berücksichtigen. Zum einen verkürzt man damit die Messzeit erheblich, da nicht relevante Massen ausgelassen werden, und zum anderen verbessert sich das Signal/Rausch Verhältnis, da nur das höchste Signal registriert wird. Es geht jedoch spektrale Information verloren.

Eine elegantere Lösung für die Aufnahme der transienten Signale bietet der sogenannte „Time-of-Flight“-Massenfilter (Abb. 8). Beim TOFMS erfolgt die Auftrennung der jeweiligen  $m/Z$  durch die Unterschiede in der Flugzeit, die verschiedene Ionen benötigen, um von einer Startposition zum Detektor zu gelangen. Die Ionen werden durch einen elektrischen Spannungspuls in die Flugstrecke beschleunigt. Da alle die gleiche kinetische Energie besitzen ist ihre Geschwindigkeit umgekehrt proportional zur Quadratwurzel ihres  $m/Z$ -Verhältnisses:

$$t = l \sqrt{\frac{(m/Z)}{2eU}} \quad (3)$$

Es erfolgt daher eine simultane Extraktion und sequentielle Messung aller Ionen aus dem ICP mit einer Frequenz von 20 kHz. Dies bedeutet, dass man  $2 \times 10^4$  Spektren pro Sekunde über den gesamten Massenbereich registrieren kann. Die simultane Registrierung mehrerer Massen spielt eine wesentliche Rolle für die Analyse von Isotopenverhältnissen oder bei der Anwendung einer internen Standardisierung [LONGERICH et al., 1996b] zur Normierung transienter Signale, was für die Analyse mittels Laserablation besonders wichtig ist.

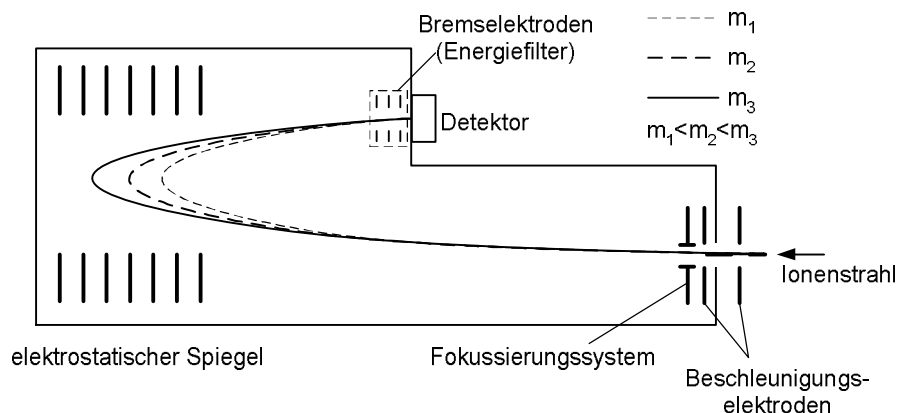
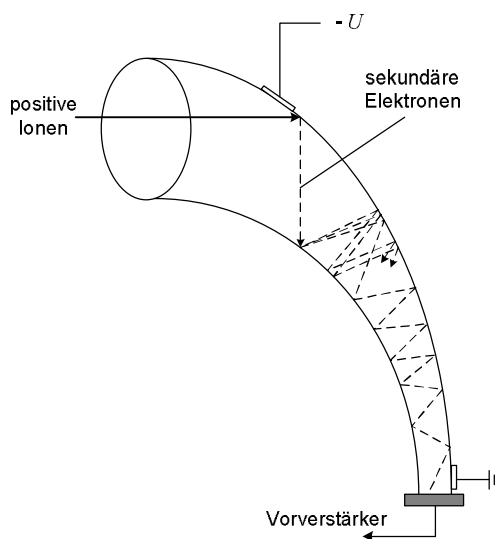


Abb. 8: Funktionierungsprinzip des TOF-Massenfilters.

### 2.1.5. Detektor

Die vom Massenfilter selektierten Ionen werden vom Detektor registriert. Der gängigste Detektor ist der Channeltron-Typ (Abb. 9). Es handelt sich um ein konisches Glasröhrchen mit bleioxidischer Halbleiterbeschichtung (Innen) und metallischen Kontakten, um das nötige Potential  $-U$  (-3 bis -10 kV) anlegen zu können. Die auftreffenden positiven Ionen lösen eine Anzahl Elektronen aus, die wiederum nach Beschleunigung weitere Elektronen auslösen („Kaskadeneffekt“). Durch das positive Potentialgefälle bewegen sich die Elektronen Richtung Vorverstärkerkontakt (Lawineneffekt).

Mit einem solchen Detektor (GALILEO-Typ) ist das vorhandene PQ2+-Massenspektrometer ausgerüstet. Der Detektor funktioniert in zwei Regimes: Pulszählung („Pulse Counting“) und Strommessung („Analogue Mode“), die sich durch das angelegte Potential unterscheiden. Zu den wichtigen Nachteilen dieses Detektors gehört die längere Zeit, die zum Umschalten zwischen den Messmodi (innerhalb einiger Sekunden) notwendig ist. Dabei ist eine simultane Messung in beiden Regimes nicht möglich, außerdem ist der dynamische Bereich oft unzureichend. Alle erwähnten Faktoren schränken die Auswahl der optimalen Messbedingungen stark ein.



**Abb. 9: Wirkungsweise des Channeltron-Elektronenvervielfachers.**

### 2.1.6. Interferenzen

*Nicht spektrale Interferenzen* sind gekennzeichnet durch Änderungen der Analytempfindlichkeit mit Variation der Probenzusammensetzung. Die Ursache für diesen Interferenztyp kann in Veränderungen in der Probenzufuhr, der Ionisierungsbedingungen im ICP oder in Verstopfungserscheinungen im Interface sowie Raumladungseffekten in der Ionenoptik



liegen [TANNER, 1992]. Um die Auswirkungen dieser Effekte zu reduzieren, wird praktisch immer mit interner Standardisierung gearbeitet [VANDECASTEELE et al., 1988].

*Spektrale Interferenzen* entstehen durch die Überlagerung von Elementen oder Molekülen mit Isotopen gleicher ganzzahliger Masse. Neben diesen direkten Überlagerungen werden bei sehr hohen Signalen auch teilweise Überlagerungen von benachbarten Isotopen gefunden, wenn die Breite des Peaks viel größer als 1 amu wird. Molekülen werden in der Regel von jedem Element gebildet, treten allerdings erst signifikant auf, wenn das Element in sehr hohen Konzentrationen vorliegt. Unter Standardbedingungen treten im Spektrum im wesentlichen  $\text{EO}^+$  und  $\text{EOH}^+$ , sowie für Elemente mit niedriger 2. Ionisierungsenergie auch  $\text{E}^{++}$  auf (E: Element), bei Anwesenheit hoher Gehalte werden in der Regel auch  $\text{EAr}^+$  und  $\text{EE}^{++}$  gefunden. Weitere, matrixspezifische Interferenzen sind möglich und bei der Analyse unbekannter Proben sollte zunächst festgestellt werden, welche möglichen Interferenzen durch die Matrixelemente gebildet werden, damit dieses in der Isotopenauswahl berücksichtigt werden kann.

Infolge der geringen Konzentration an Wassermolekülen im Aerosol („trockenes Plasma“) ist die Bildung von Oxid- und Hydroxid-Molekülen bei laserunterstützter Probenzufuhr merklich geringer (Faktor 10) als bei Einführung flüssiger Proben ins Plasma, allerdings steigt die Wahrscheinlichkeit der Bildung von  $\text{EAr}^+$ -Molekülen und doppelt geladenen Ionen  $\text{E}^{++}$  [HATTENDORF und GÜNTHER, 2000].

#### 2.1.7. Datentransfer

Das PQ2+-Gerät kommuniziert über einen HP-IB-Bus mit einem externen Rechner. Das interne Mikroprozessorsystem kontrolliert den gesamten Ablauf der einzelnen Messungen, während die verschiedenen Messverfahren (quantitative Multielementanalyse, Messung der Isotopenverhältnisse, quantitative Bestimmung mittels Isotopenverdünnung, zeitaufgelöste Messungen) von der Software (PlasmaLab™) auf dem externen Rechner kontrolliert werden.

Der Messprozess beim PQ2+ Gerät hat eine Besonderheit, die Einschränkungen bei der Optimierung der Messbedingungen verursacht. Die Kapazität der Zwischenspeicher bedingt die Zeit der Akkumulation der Messdaten auf einer Position des Massenbereiches (Dwellzeit), so dass der Zeitabstand zwischen den aufeinander folgenden Messpunkten von der Signalintensität abhängt. Vermutlich hat dies einen zusätzlichen Einfluss auf die Signalinstabilität.

Die Parameter des Massenspektrometers, die bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, sind in Anhang angeführt (Tabelle 9).

## 2.2. Laser-Mikrosampller

Abb. 10 zeigt den Aufbau eines Laserablationssystems am Beispiel des Microprobe II (VG Elemental).

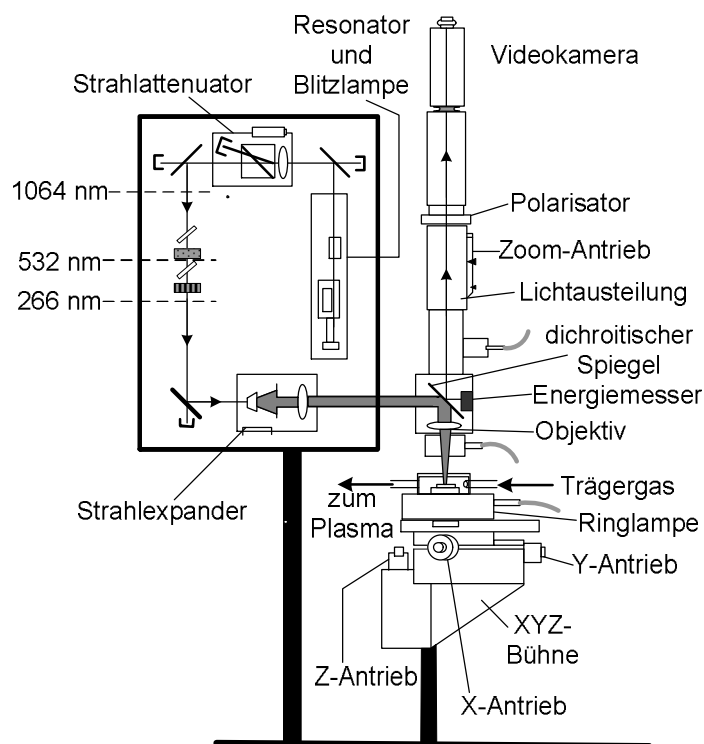


Abb. 10: Schema eines Laserablationsgerätes.

Der Laser vom Nd:YAG-Typ enthält als Material für das Lasermedium einen Yttrium-Aluminium Granat  $Y_3Al_5O_{15}$ , dotiert mit  $\sim 3\%$   $Nd_2O_3$ . Der Ausgangsstrahl, der innerhalb des Resonanzraums erzeugt wird, hat eine Wellenlänge von 1064 nm. Mit zwei harmonischen Kristallen wird die Frequenz der Laserstrahlung zuerst verdoppelt und danach vervierfacht. Durch Energieverluste in der Optik wird die maximale Pulsenergie dabei von  $\sim 10$  mJ für den Ausgangsstrahl bis auf  $\sim 4$  mJ vermindert. Durch Änderung der Spannung der Blitzlampe oder von Parametern des Resonanzraumes („Strahlattenuator“), kann man die Pulsenergie variieren. Die Pulsdauer beträgt etwa 4 ns (Halbwertsbreite). Der Durchmesser und das Profil des Laserstrahls werden durch den Strahlexpander gesteuert. Zuletzt wird der Laserstrahl mittels Objektivlinse des Mikroskops in der Nähe der Probenoberfläche fokussiert. Die Probe wird durch ein Mikroskop (Videokamera-aufgerüstet) mit drei verschiedenen Lichtquellen (Ring-, Transmissions- und reflektiertes Licht) beobachtet.

Die Probe ist in der hinsichtlich des Laserstrahls in 3 Raumrichtungen beweglichen Ablationszelle befestigt. Drei rechnergesteuerte Antriebe (Schrittmotoren für X-, Y- und Z-Richtungen) lassen die Bewegung der Probe (zusammen mit der Ablationszelle) mit konstanter Geschwindigkeit entlang einer Linie oder eines Rasters auch während der Ablation zu.

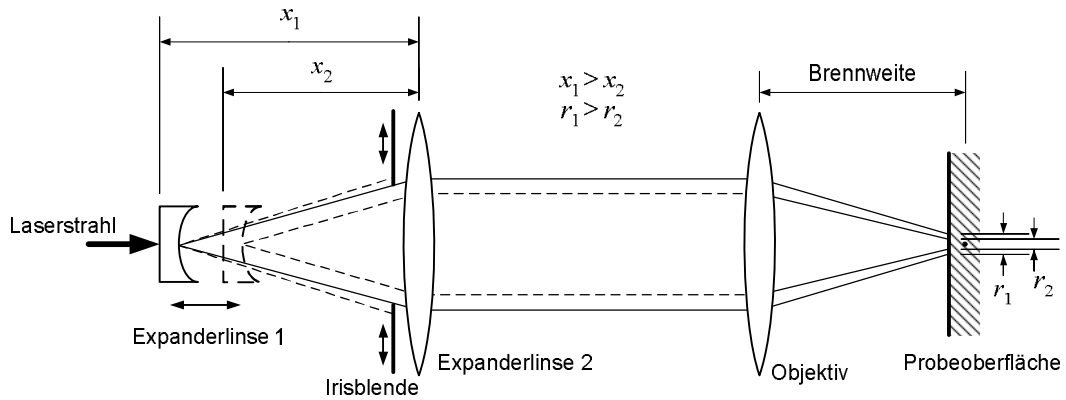


Abb. 11: Schematische Darstellung der Steuerung des Strahldurchmessers für die LUV-266X-Laseranlage.

Durch die Bewegung einer Expanderlinse in Bezug auf eine andere lässt sich der Durchmesser des Laserstrahls von  $\sim 400 \mu\text{m}$  bis  $\sim 10 \mu\text{m}$  variieren (Abb. 11). Mittels einer Blende (Iris-Typ) kann man das Energieprofil des Laserstrahls vom Gauß- zum „flat-top“-Typ verändern.

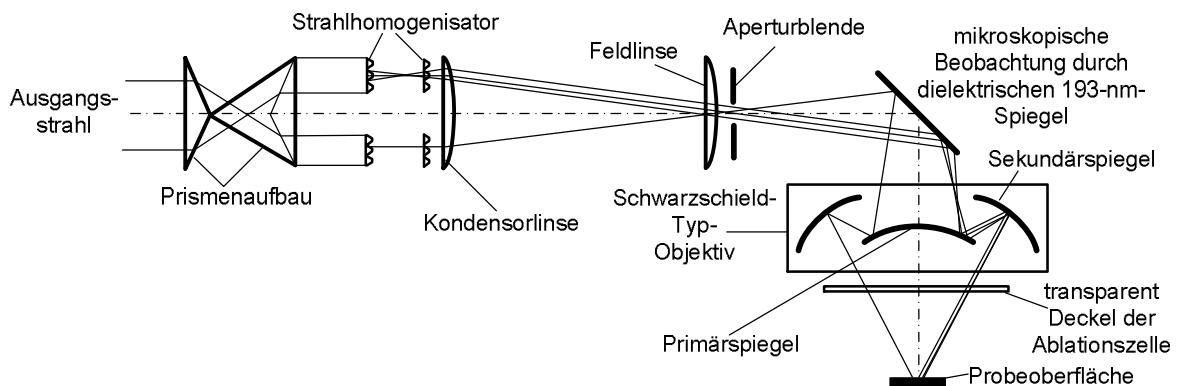


Abb. 12: Schema des optischen Weges des Excimer-ArF-Lasers (193 nm, Lambda Physik Compex 110i) [GÜNTHER et al., 1997b]

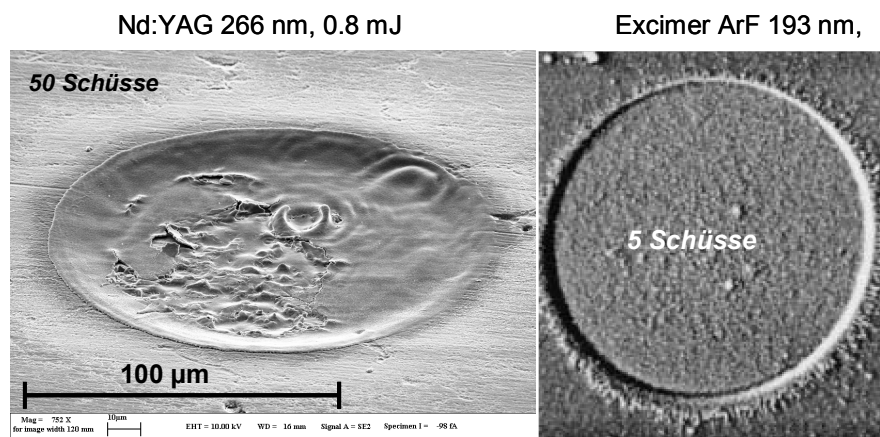


Abb. 13: Vergleich der Kraterformen für 266 nm Nd:YAG- und 193 nm ArF-Laser.

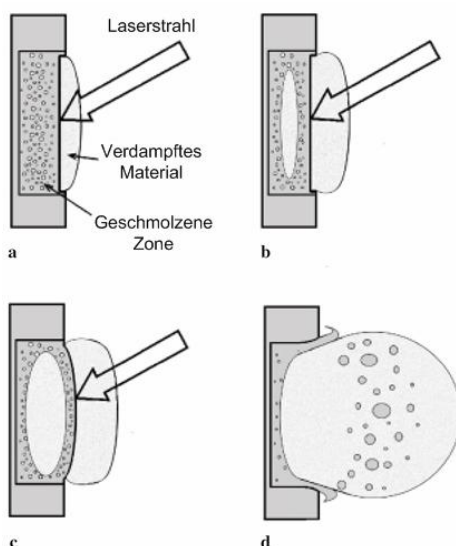
Im Vergleich zum oben beschriebenen Nd:YAG-Laser hat der Excimer-ArF-Laser ein völlig anderes Prinzip der Strahlsteuerung (Abb. 12). Um das „flat-top“-Profil der Strahlintensität zu erreichen, wird ein optisches System mit Prismen und gekreuzten Linsensätzen eingesetzt. Die endgültige Fokussierung wird mittels Schwarzschild-Objektiv durchgeführt. Ein derartiger Aufbau der Optik ermöglicht es, eine ausgezeichnete Homogenität des Laserstrahls und dadurch auch der Form des Ablationskraters zu erreichen (Abb. 13).

### 2.2.1. Grundlagen der Laserablation

Obwohl bereits seit einigen Jahrzehnten Ablationsprozess untersucht werden [BLOEMBERGEN, 1994], ist das vollständige Verständnis des Ablationsmechanismus für den ganzen Bereich vorhandener Lasertypen und Ablationsbedingungen bislang nicht erreicht. Während die Ablation von Metallen mittels Lasern, deren Wellenlängen vom IR- bis in den sichtbaren Spektralbereichen reichen und die eine Pulsdauer von  $\mu\text{s}$  bis ns besitzen, ziemlich ausführlich untersucht worden ist, sind die Informationen über die Ablation mittels intensiver UV-Strahlung und/oder sehr kurzen Laserpulsen (ps – einige hundert fs [RUSSO et al., 2002a]) bisher noch unzureichend für die Vorhersage der Ablationseigenschaften verschiedener Materialien. Es ist ziemlich kompliziert den Einfluss eines jeden Parameters getrennt zu charakterisieren, da sich die Parameter auch gegenseitig beeinflussen. In groben Zügen zeigt Tabelle 1 die Beziehungen zwischen den Parametern des Laserstrahls und den Charakteristiken des Ablationsprozesses.

Für die Ablationsprozesse im Vakuum wurden eine Reihe mathematischer Modelle entwickelt [ANISIMOV und LUKYANCHUK, 2002]. Die meisten Modelle betrachten die Ablation dabei als thermischen Verdampfungsprozess sowohl von der Probenoberfläche als auch im Probenvolumen. Für die relativ langen Laserpulse wird die Annäherung an eine stationäre Verdampfungswelle angenommen [ARNOLD et al., 1998]. Die Ablation mit sub-ps andauernden Laserpulsen kann jedoch nicht mit einem thermischen Gleichgewicht bei einigen stationären Regime beschrieben werden und erfordert die Einbeziehung der Elektron-Phononen-Wechselwirkungen (sogenanntes „2-Temperaturmodell“ [AFANASIEV et al., 2000]). Nichtsdestoweniger trägt der Ablationsmechanismus auch in diesem Fall hauptsächlich einen thermischen Charakter. Der Unterschied besteht nur in der Art und Weise der Energiekopplung. Bei gewissen Verhältnissen zwischen Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials und Aufheizrate, die von der Pulsenergie und Pulsdauer abhängen, lassen sich Explosionseffekte beobachten [BULGAKOVA und BULGAKOV, 2001; HAGLUND et al., 2000; MIOTELLO und KELLY, 1999] (Abb. 14). Eine explosionsartige Ablation führt zur Entstehung großer Partikel, die starke

Schwankungen des MS-Signals verursachen. Dabei wird zusätzlich die Transporteffektivität durch die Steigerung der Redepositionierungseffekte verringert [YOO et al., 2001].



**Abb. 14: Explosionsmodell der thermischen Ablation (nach [BULGAKOVA und BULGAKOV, 2001]). a) Erwärmung des oberflächennahen Bereiches der Probe, Verdampfung des Probenmaterials von der Oberfläche; b) Bildung des Dampf Hohlräume infolge der Koaleszenz der Mikroblassen des innerhalb des geheizten Bereiches verdampften Probenmaterials; c) Wachstum des Hohlraums; d) Explosion der entstehenden Dampfblase infolge des Druckabfalls über der Probenoberfläche.**

Parameter	Einfluss
Wellenlänge	Ablationsmechanismus, Ablationsrate, Fraktionierung, Messbarkeit transparenter Proben
Pulsenergie	Ablationsrate, Fraktionierung, Verteilung der Partikelgrößen
Pulsdauer	Ablationsmechanismus, Kraterprofil, Partikelgröße
Pulswiederholungsrate	Effekte der Plasmaabschirmung und Redepositionierung
Strahlprofil	Kraterprofil
Strahldurchmesser	Kraterradius

**Tabelle 1. Wichtige Parameter des Lasers für die Analyse und ihr Einfluss auf den Ablationsprozess.**

Für die intensitätsreichen und/oder ultrakurzen Pulse mit extrem hoher Leistungsdichte gilt das hydrodynamische Modell der Ablation, das die Zustandsgleichung für eine aufgeheizte Schicht des Probenmaterials berücksichtigt [ANISIMOV und MEYERTERVEHN, 2000; MANCINI, 1993]. Die geheizte Übergangsschicht zwischen Fest- und Gasphase wird dabei als Flüssigkeit betrachtet. Die Dicke dieser Schicht und dementsprechend die Ablationstiefe wird von Parametern der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und Elektronenwärmeleitfähigkeit bestimmt.

Neben der thermischen Verdampfung kann photophysikalische Ablation bei der Anwendung von UV-Lasern mit relativ kurzer Pulsdauer (wenige ns - ps) auftreten [BITYURIN und MALYSHEV, 1998; LUKYANCHUK et al., 1996]. Die Rolle der photophysikalischen

Ablation ist um so entscheidender, je kürzer die Laserwellenlänge und je länger die Zeit der thermischen Relaxation sind.

Die photophysikalische Ablation ist ein idealer Fall vom Standpunkt der analytischen Anwendung, weil dabei die Fraktionierungseffekte reduziert und schärfere Kraterformen zu erreichen sind [RUSSO et al., 2002a].

Die Ausdehnung der entstehenden Wolke des laserinduzierten Plasmas führt zur Bildung von Partikeln unterschiedlicher Größe. Die Form der Größenverteilung hängt von Eigenschaften des Gasmediums (Gasdruck und Wärmeleitfähigkeit) ab [MAO et al., 1993; GNEDOVETS et al., 1996; RUSSO et al., 1996].

### 2.2.2. Vergleich verschiedener Lasertypen

In Tabelle 2 sind einige analytische Charakteristiken verschiedener kommerzieller Lasertypen einander gegenüber gestellt. Laser mit flachem Profil der Strahlintensität sowie kürzerer Wellenlänge besitzen einige Vorteile gegenüber denen mit Gaußschem Profil und IR-Wellenlänge.

Typ	$\lambda$ , nm	Strahlprofil	Vorteile		Nachteile
Nd:YAG	1064	Gauß-Form	Einfacher Umgang Kompakte Größe	Geringer Einfluss der Endfokussierung (Materialabtrag durch Ar-Mikroplasma)	Fraktionierung Schlechte räumliche Auflösung
	266/213	flach/ Gauß-Form		Geringere thermische Effekte und Fraktionierung Ablation transparenter Proben Verbesserte räumliche Auflösung wegen schärferem Kraterprofil	Komplizierte Optik Niedrige Pulsenergie
Excimer ArF	193	flach/ Gauß-Form	Direkte Erzeugung der UV-Strahlung Noch geringere thermische Effekte und Fraktionierung Höhere Pulsenergie Geringere Matrixabhängigkeit der Ablationsrate Scharfes Kraterprofil		Langzeit-Instabilität der Pulsenergie ohne Nachfüllen Sperrig Relativ teuer

**Tabelle 2. Vergleich der wichtigsten kommerziellen Lasertypen für die LA-ICP-MS.**

### 3. Räumlich aufgelöste Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS

#### 3.1. Arten ortsauflöster Analyse mittels LA-ICP-MS

Die Möglichkeit der Fokussierung des Laserstrahls auf ein relativ kleines Gebiet der Probenoberfläche ( $\sim 10\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ ) sowie die dreidimensionale Beweglichkeit der Fokusposition des Laserstrahls hinsichtlich der Probenoberfläche sind die Ursache, dass die Laserablation als Methode der Probenzuführung für die lokale Analyse mittels ICP-Massenspektrometrie eingesetzt wird.

Je nach **Interpretation der Messergebnisse** kann man die Verfahren der lokalen Analyse in zwei Gruppen gliedern.

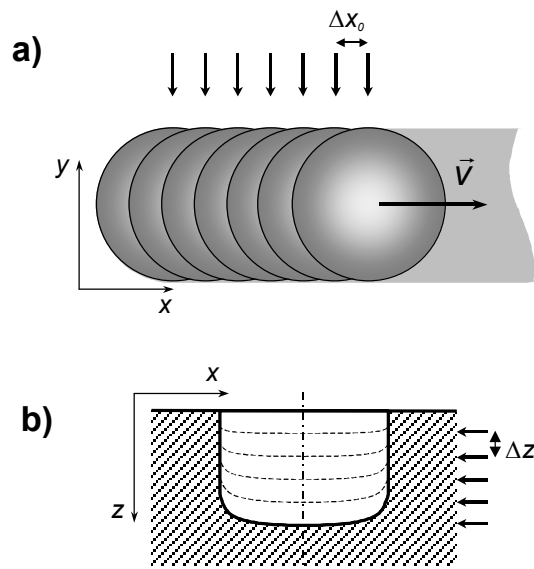
Bei der ersten Gruppe, die man auch als **Punktanalyse** bezeichnet („quasi-Bulkanalyse“, „diskrete Analyse“) [RINGS et al., 1999] bleiben die Besonderheiten des transienten Signals (v.a. die Signalform) unberücksichtigt. Es wird nur die integrale oder gemittelte Intensität für die Auswertung der Messergebnisse verwendet. Damit stellt diese Art von lokaler Analyse einen besonderen Fall der Bulkanalyse dar. Die räumliche Auflösung hängt dabei für die lateral aufgelöste Analyse nur vom Durchmesser des Laserstrahls und für die Tiefenprofilanalyse von der pro angegebener Zeit erreichten Kratertiefe ab. Die Auswertung der Messergebnisse ist relativ einfach und eine besondere Bearbeitung im Vergleich mit bekannten Auswertungsmethoden für die Analyse von Bulkproben ist nicht notwendig.

Bei der zweiten Gruppe, auch als **scannende räumlich aufgelöste Analyse** [RAUCH et al., 2002] bezeichnet („kontinuierliche“, „zeitaufgelöste“ Analyse), betrachtet man das transiente analytische Signal in Bezug zur beweglichen Fokusposition des Laserstrahls auf der Probe (Abb. 15). Der Begriff „scannend“ bezeichnet die Beweglichkeit der Fokusposition entweder parallel zur Probenoberfläche oder senkrecht (parallel zur Normale zur Probenoberfläche) mit konstanter oder variable Geschwindigkeit und konstanter Pulswiederholungsrate. Das gemessene Profil der Intensität des analytischen Signals ist zu jedem Zeitpunkt zur Konzentration des entsprechenden Elements in dem zur Plasmafackel transportierten Aerosol proportional. Eine Analyse der Form des transienten analytischen Signals ist für die Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils notwendig.

Die Anwendung von Einzelschussignalen für die Quantifizierung [PETTKE et al., 2000; LIU et al., 2001] stellt einen Extremfall für beide Gruppen der räumlich aufgelösten Analyse dar.

Es lässt sich entweder als eine Scanning-Analyse mit infinitesimaler Pulswiederholungsrate oder als eine Quasi-Bulkanalyse mit Akkumulation der analytischen Information für die Auswertung innerhalb des einzelnen Lasepulses betrachten. Durch den Einsatz der kontinuierlichen Ablation bei der Scanning-Analyse kann man einen Gewinn an Empfindlichkeit im Vergleich mit der Einzelschussanalyse ohne merklichen Verlust an räumlicher Auflösung erzielen, falls die Einzelschussbeiträge zum kontinuierlichen Signal von einander getrennt werden.

Je nach der **Raumorientierung** bei der Bestimmung der Konzentration kann man die räumlich aufgelöste Analyse in zwei Grenzfälle unterteilen – **laterale Profilanalyse** und **Tiefenprofilanalyse**. Bei der lateral aufgelösten Analyse [BI et al., 2000b; RAUCH et al., 2002] wird die Fokusposition des Laserstrahls entlang der Probenoberfläche in XY-Richtung bewegt (Abb. 15a). Bei der Tiefenprofilanalyse [CAMPBELL und HUMAYUN, 1999; KANICKY et al., 2000c; MASON und MANK, 2001] ändert sich die Position der Probenoberfläche hinsichtlich der Fokusposition in Z-Richtung entlang der Normale zur Probenoberfläche (Abb. 15b). Werden beide Fälle miteinander kombiniert, ist im Prinzip eine Bestimmung der dreidimensionalen Verteilung der analysierten Elemente möglich. Allerdings ist die mathematische Lösung dieser Kombination von Grenzfällen nur auf der Basis der mathematischen Lösungen beider Fälle möglich.



**Abb. 15:** Arten der räumlich aufgelösten Analyse mit einer hinsichtlich der Probenoberfläche beweglichen Fokusposition des Laserstrahls: a) laterale Profilierung. Dabei bewegt sich die Position des Laserstrahls entlang einer Linie auf der Probenoberfläche mit konstanter Geschwindigkeit  $v$ . Die Pfeile zeigen den Ort des Mittelpunktes des Laserflecks beim entsprechenden Laserschuss.  $\Delta x_0 = v/f$  ist der Abstand zwischen den Nachbarschüssen,  $f$  ist die Pulswiederholungsrate; b) Tiefenprofilanalyse. Die Pfeile zeigen die Tiefe des Kraters beim entsprechenden Laserschuss.  $\Delta z_0$  ist die pro Schuss entstehende Vertiefung des Kraters am Kratermittelpunkt.



Theoretisch lässt sich bei Anwendung der scannenden Analyse eine bessere laterale Auflösung bei gleicher Konzentration des Analyten im Vergleich zur Quasi-Bulkanalyse erzielen. Während der untere Grenzwert der lateralen Auflösung bei der Quasi-Bulkanalyse durch den Durchmesser des scannenden Strahls eingeschränkt ist, kann die Verschiebung der Messposition zwischen aufeinander folgenden Laserpulsen („Verschiebung pro Puls“) bei der scannenden Analyse kleiner als der Strahldurchmesser sein. Durch Berücksichtigung der Überlappung der Strahlprojektionen auf die Probenoberfläche für die aufeinander folgenden Laserpulse kann man analytische Information für diejenige Probenbereiche gewinnen, die der pro Puls verschobenen Messposition entsprechen.

### ***3.2. Einfluss der Eigenschaften des transienten Signals auf die analytischen Güteparameter***

Wie bei anderen analytischen Methoden mit statischer<sup>1</sup> Bewertung von Messergebnissen wird auch die Laserablation-ICP-MS durch eine *Genauigkeit* (*Zuverlässigkeit* und *Reproduzierbarkeit*) und *Empfindlichkeit* (*Nachweisgrenzen*) charakterisiert. Um das räumliche Auflösungsvermögen des Verfahrens abzuschätzen wird ein zusätzlicher Parameter, die „*räumliche Auflösung*“, eingesetzt. Im Gegensatz zu den statischen Methoden, die das analytische Signal über lange Zeit durchschnittlich ermitteln, erfordert eine Analyse mit Auswertung des Signalverlaufs eine deutlich höhere Kurzzeitstabilität des analytischen Signals für die mit vergleichbarer Präzision repräsentative Bestimmung analytischer Konzentrationen.

#### **3.2.1. Genauigkeit**

Der Begriff „Genauigkeit“ enthält zwei wesentlichen Charakteristiken der Meßmethode: *Richtigkeit* (oder *Zuverlässigkeit*) und *Reproduzierbarkeit*. Die *Richtigkeit* der Analyse wird durch den systematischen Messfehler charakterisiert. Als Quellen systematischer Messfehler können unberücksichtigte Faktoren (z.B. Störungsprozesse während der Messung) oder falsche Interpretierung der Messdaten auftreten. Wegen der Einflüsse der zahlreichen Parameter des Messprozesses auf das analytische Signal und der mehrstufigen Erzeugung des analytischen Signals ist das Problem der Sicherung der Richtigkeit bei der Analyse mittels LA-ICP-MS besonders groß. Bei der räumlich aufgelösten Analyse impliziert Richtigkeit außerdem eine

---

<sup>1</sup> Die statische Bewertung setzt die Anwendung der integralen Charakteristiken des analytischen Signals (z.B. durchschnittliche oder integrale Signalintensität) voraus. Im Gegensatz dazu werden bei einer dynamischen Bewertung die mit Ortskoordinate zugeordneten Momentanwerte der Signalintensität verwendet.

exakte Zuordnung zwischen dem analytischen Signal und dem entsprechenden Ort seiner Erzeugung.

Die wichtigsten Störungen, die bei der räumlich aufgelösten Analyse die Richtigkeit beeinflussen, sind matrixabhängige Ablationsraten [HORN et al., 2001], Fraktionierungseffekte [LONGERICH et al., 1996a] und Signalverbreiterung durch den Transport des laserinduzierten Aerosols [ARROWSMITH und HUGHES, 1985].

Die Abhängigkeit der Ablationsrate von Materialeigenschaften und Fraktionierungseffekten führt zu nichtlinearen Eichkurven [BORISOV et al., 1999; KUHN und GÜNTHER, 2003] und verringert dadurch die Richtigkeit der Analyse, da die Verwendung von Anpassungsalgorithmen für die experimentellen Ergebnisse die Wahrscheinlichkeit der systematischen Fehler vergrößert. Die für die Anpassung verwendeten nichtlinearen Funktionen stellen nur eine Annäherung zur Realität dar und berücksichtigen nur eine beschränkte Zahl der Faktoren, die den Verlauf der Kalibrationskurve beeinflussen. Deswegen unterscheidet sich ihr Verlauf vom wahren Verlauf der Kalibrationskurve. Eine beschränkte Zahl der Messpunkte limitiert die Qualität der Anpassung dabei. Dies lässt sich als eine Quelle des systematischen Fehlers betrachten. Andererseits sind lineare Eichkurven keine absolute Garantie für richtig ermittelte Analysenwerte, da sich die Abtragsrate der Probe für Materialien gleicher Zusammensetzung aber mit verschiedenem Gefüge unterscheiden kann [WINDHOLZ und MOLIAN, 1997]. Sogar die Kristallorientierung der Probe kann die pro Schuss ablatierte Tiefe beeinflussen [WATANABE et al., 2000].

Der Begriff „Fraktionierung“ bedeutet eine Abweichung der Konzentrationsverhältnisse zwischen den in ICP erzeugten Ionen verschiedener Elemente von denjenigen, die sich aus der Zusammensetzung der Probe ergeben.

Die Ursachen für Fraktionierungen sind bislang nicht völlig geklärt, aber als wichtigste Quellen für die Abweichung werden thermodynamische Gleichgewichte und dadurch inkongruenter Abtrag verschiedener Elementen des Probenmaterials während der Ablation [CROMWELL und ARROWSMITH, 1995; CHAN et al., 1992; FIGG und KAHR, 1997], ungleichmäßige Verteilung der Analyten in den Partikeln des laserinduzierten Aerosols [OUTRIDGE et al., 1996; ALEXANDER et al., 1998], ungleichmäßige Atomisierung und Ionisierung der Aerosolpartikel mit verschiedener Größe im induktiv gekoppelten Plasma [GUILLONG und GÜNTHER, 2002] und ungleichmäßige Redepositionierung [EGGINS et al., 1998a; BAUNACK et al., 2002] diskutiert.

*Die Reproduzierbarkeit* charakterisiert den statistischen Messfehler und ist bei der räumlich aufgelösten Analyse direkt von Signalschwankungen abhängig, weil die Ermittlung der Messdaten nur innerhalb von dem Messzeitabschnitt möglich ist, der der geforderten räumlichen

Auflösung entspricht. Somit ist für eine Sicherung der Richtigkeit eine deutlich höhere Signalqualität für die räumlich aufgelöste Analyse erforderlich. Die Abhängigkeit der Reproduzierbarkeit von der Qualität des gemessenen Signals erhöht sich noch bei der Anwendung von Auswertungsmethoden, die den Signalverlauf berücksichtigen. Das bedeutet, dass die Schwankung des Messsignals die Richtigkeit der Analyse bei der Anwendung solcher Methoden beeinflussen kann [TIKHONOV und ARSENIN, 1977].

### 3.2.2. Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen

Die *Empfindlichkeit*  $S$  der analytischen Methode beschreibt, wie stark sich das analytische Signal  $I$  bezüglich der Änderung der analytischen Konzentration  $c$  ändert:

$$S = \frac{dI}{dc} \quad (4)$$

Mathematisch bedeutet die Empfindlichkeit den Anstieg der „Intensitäts-Konzentrations“-Kalibrationskurve.

Bei Methoden, die während der Messung den Abtrag des Probenmaterials erfordern, wird die Empfindlichkeit  $S$  (in counts/(s×ppb)) als Produkt von zwei Faktoren dargestellt:

$$S = R \times S_G \quad (5)$$

Hierbei ist  $R$  die Abtragsrate (g/s) und  $S_G$  ist die gerätespezifische Empfindlichkeit (counts/(g×ppb)), die den Anteil der pro Zeiteinheit registrierten Ionen des Analyten im Verhältnis zur pro Zeiteinheit abgetragenen Masse des Analyten charakterisiert.

Der Einfluss der Probenzuführung auf die Empfindlichkeit äußert sich offensichtlich durch die Abtragsrate, und dadurch bedingt, den Wert für den Faktor  $R$ . Allerdings kann außer dem linearen Einfluss durch die Abtragsrate zusätzlich die Empfindlichkeit des Gerätes durch das abgetragene Volumen beeinflusst werden ( $S_G = S_G(R)$ ), was zur Nichtlinearität der Eichkurven führen kann. Für die Laserablation-ICP-MS besteht dieser zusätzlicher Einfluss in der Änderung der Ionisierungseffizienz des induktiv gekoppelten Plasmas für Aerosole mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung [GUILLONG und GÜNTHER, 2002]. Dabei kann die Zusammensetzung des Aerosols sich in Abhängigkeit von den Ablationsbedingungen ändern [ALEXANDER et al., 1998].

Die *Nachweisgrenze*  $c_{NG}$  ist als diejenige Konzentration definiert, für die das erhaltene Signal (durch den Empfindlichkeitsfaktor  $S$ ) zuverlässig vom Hintergrund unterschieden werden kann [GEISS und EINAX, 2001]. Als Kriterium der Zuverlässigkeit wird der dreifache Wert des Signalniveaus der Signalschwankung (Standardabweichung für die Methoden mit Bewertung integraler Signale)  $\sigma_{BP}$  für eine Blindprobe herangezogen:

$$c_{NG} = \frac{3\sigma_{BP}}{S} \quad (6)$$

Unter dieser Bedingung ist die statistische Sicherheit der Bestimmung etwa 99,73%.

Damit die Nachweisgrenze sich verkleinert, muss man entweder die Empfindlichkeit  $S$  erhöhen oder die Signalschwankung der Blindprobe  $\sigma_{BP}$  reduzieren. Da die von der Materialabtragsrate unabhängige gerätespezifische Empfindlichkeit  $S_G$  (5) in den meisten Fällen konstant für das vorhandene Gerät ist (das Massenspektrometer), lässt sich die Empfindlichkeit nur durch die Erhöhung des Materialabtrags  $R$  erhöhen. Allerdings führt der erhöhte Materialabtrag gleichzeitig zur Verringerung der räumlichen Auflösung. Deshalb ist ein Kompromiss zwischen den Forderungen nach höherer Empfindlichkeit und guter räumlicher Auflösung bei der Optimierung der experimentellen Bedingungen für die LA-ICP-MS notwendig.

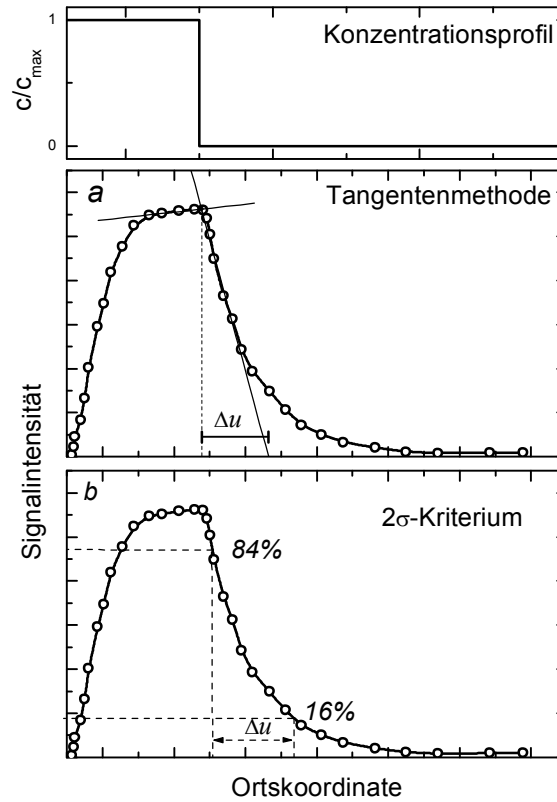
### 3.2.3. Räumliche Auflösung

Bei jedem Meßsystem unterscheidet sich die Form des Ausgangssignals (des nach dem Messvorgang erhaltenen Signals) von der des angegebenen Eingangssignals. Als Grund für die Änderung des Signalverlaufs werden sowohl Fluktuationen der Eigenschaften des Meßsystems während der Messung als auch Besonderheiten des Messprozesses in Betracht gezogen. Die Verbreiterung des Profils des Ausgangssignals durch den Messprozess bedingt die Fähigkeit des Meßsystems die Änderung des Eingangssignals (das Konzentrationsprofil) zu erkennen. Zahlenmäßig stellt sich diese Fähigkeit für die räumliche Analyse durch solche analytischen Güteparameter wie die räumliche Auflösung dar. Als Eingangssignal wird das Konzentrationsprofil angenommen, dementsprechend wird das gemessene Zeitprofil der Signalintensität als Ausgangssignal betrachtet.

Gemäß einer Definition ist *die räumliche Auflösung*  $\Delta u$  ( $u \equiv x$  bei der lateral aufgelösten Analyse oder  $u \equiv z$  bei der Tiefenprofilanalyse) gleich dem Abstand auf der Ortsachse zwischen dem Schnittpunkt der steilsten Tangente am Anfang des Signalabfalls mit der Tangente auf dem oberen Plateau und dem Schnittpunkt der obigen steilsten Tangente mit der Tangente auf dem unteren Plateau (oder umgekehrt) (Abb. 16a). Dabei muss das Konzentrationsprofil stufenförmig sein [WETZIG et al., 1997; BI et al., 2000b].

Auf ähnliche Weise ist die räumliche Auflösung über das  $2\sigma$ -Kriterium definiert, wobei hier der Abstand auf der Ortsachse zwischen den Punkten mit 84% und 16% Signalniveau bezogen auf das Signalmaximum verwendet wird (Abb. 16b) [HOFMANN, 1999]. Diese Definition der räumlichen Auflösung wurde auch bei IUPAC-Vorschriften empfohlen

[McNAUGHT und WILKINSON, 1997] und gilt sowohl für die laterale Profilierung als auch für die Tiefenprofilanalyse.



**Abb. 16: Definition von räumlicher Auflösung  $\Delta u$  durch die Tangentenmethode (a) oder das  $2\sigma$ -Kriterium (b). Die Definition erfordert ein stufenförmiges Konzentrationsprofil der Elementverteilung (oberster Rahmen).**

Die durch die Tangentenmethode erhaltene Größe stellt die maximal erreichbare Auflösung dar, während die Anwendung des  $2\sigma$ -Kriteriums einen durchschnittlichen Wert ergibt. Welches Kriterium für die Bestimmung der räumlichen Auflösung verwendet wird ist nicht festgelegt, allerdings ist es sinnvoll, vor allem die Grenzwerte der Auflösung einzuschätzen. In dieser Arbeit wird zur Berechnung der räumlichen Auflösung die Tangentenmethode verwendet. Mathematisch lässt sich die räumliche Auflösung  $\Delta u$  als Verhältnis zwischen der Konzentrationsänderung  $\Delta c$  und der maximalen Größe der auf den Empfindlichkeitsfaktor  $S$  normierten Ableitung der Signalintensität  $\frac{1}{S} \frac{dI}{du}$  (in Konzentrationseinheiten) bezogen auf die Ortskoordinate darstellen:

$$\Delta u = S \Delta c \left( \left( \frac{dI}{du} \right) \right)_{\max}^{-1} \quad (7)$$

Die untere Grenze der räumlicher Auflösung ergibt sich durch die Permutation des Wertes der erkennbaren Konzentrationsänderung  $\Delta c_{\min} = 3\sigma/S$  in Gleichung (7):

$$\Delta u_{\min} = S \cdot c_{\min} \cdot \left( \frac{dI}{du} \right)^{-1} = 3\sigma \left( \frac{dI}{du} \right)^{-1} \quad (8)$$

Darin steht  $\sigma$  für die zufällige Streuung der Momentanwerte der Signalintensität vom geglätteten oder gefitteten Profil des Signalverlaufs. Gleichung (8) zeigt die grundlegende Beziehung zwischen dem Güteparameter des Messsignals ( $\sigma$ ), der Charakteristik der Meßmethode ( $dI/du$ ) und dem Güteparameter des analytischen Verfahrens  $\Delta u_{\min}$ . Die Auflösung ist umso besser, je schneller das Meßsystem auf die Änderung der Konzentration reagiert. Damit möglichst kleine Variationen des Konzentrationsprofils erkennbar sind, ist eine entsprechende Qualität des Messsignals, die sich durch die Streuung der Werte ergibt, notwendig. Die Geschwindigkeit des Meßsystems, mit der auf eine Änderung der Konzentration reagiert wird, ist unter anderem von der Abtragsrate abhängig. Dabei ist die Reaktion (hinsichtlich der Ortskoordinate) um so schneller, je geringer die Abtragsrate ist.

Bei der Analyse mittels LA-ICP-MS stehen sich die gleichzeitigen Forderungen nach Empfindlichkeit und räumlichen Auflösung gegensätzlich gegenüber, weil beide Größen umgekehrt vom Ausmaß des Gebiets der Informationserfassung abhängen. Das Gebiet der Informationserfassung ist seinerseits mit dem pro Schuss ablatierten Volumen der Probe, das die räumliche Auflösung bedingt, verknüpft. Dadurch ist die Optimierung der Messbedingungen immer ein Kompromiss zwischen Empfindlichkeit und räumlichen Auflösung.

### ***3.3. Beispiele für räumlich aufgelöste Analysen mittels Scanning-LA-ICP-Spektrometrie***

Die meisten Beispiele der Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS, die schon in der Einleitung erwähnt wurde, stellen nur qualitative oder halbquantitative Ergebnisse dar, weil die Übereinstimmung zwischen dem Konzentrationsprofil und dem des transienten Signals dabei nicht erörtert wurde. Da die Aufklärung solcher Übereinstimmung eine Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit ist, werden hier nur diejenige bekannte Ergebnisse diskutiert, die für die Erläuterung des Profils des transienten Signals und seiner Beziehung mit dem wahren Konzentrationsprofil nützlich sind.

#### **3.3.1. Lateral aufgelöste Analyse**

Um die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS für die lateral aufgelöste Analyse zu beurteilen und mit der LA-OES zu vergleichen, wurde der Einfluss der experimentellen Bedingungen auf

das analytische Signal bei der lateral aufgelösten Analyse dünner Metallschichten auf Silizium- und Polymersubstrat durchgeführt [BI et al., 2000b]. Dabei wurde festgestellt, dass ein reduziertes Volumen der Ablationszelle die Form des transienten Signals verschärft und somit die räumliche Auflösung verbessert. Allerdings führt die Reduzierung des Volumens der Ablationszelle auch zur verstärkten Schwankung (etwa 20-30%) des analytischen Signals. Die Abhängigkeit der Signalintensität vom durch die Ablationszelle fließenden Gasstrom trägt asymptotischen Charakter, jedoch ist die der Signalschwankung extrem. Die Bewegung der Fokusposition des Laserstrahls entlang der Normale der Probenoberfläche lässt die Form des analytischen Signals unverändert, dagegen zeigte die Abhängigkeit der Signalintensität von der Höhe der Fokusposition ein Maximum. Eine laterale Auflösung von  $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  wurde bei der Analyse mittels LA-OES erzielt, während die bei der Analyse mittels LA-ICP-MS erhaltene Auflösung etwa  $45\text{ }\mu\text{m}$  ergab. Jedoch wurde der Grund des Unterschieds nicht diskutiert. Um eine messbare Intensität des analytischen Signals zu erreichen, wurde die Leistungsdichte des Laserstrahls bei der Analyse mit OES-Detektion merklich erhöht (30 mJ statt 7 mJ für die LA-ICP-MS).

Auch der Einfluss der Geometrie des Laserfleckes auf das analytische Signal bei der lateral aufgelösten Analyse wurde demonstriert [BI et al., 2000b]. Die Anwendung eines breiteren Strahldurchmessers führt nicht nur zur Glättung der Signalform, sondern auch zur Änderung des Signalverlaufes. Allerdings wurde auch in dieser Arbeit keine quantitative Beschreibung des Effektes angeführt.

Falls das Profil der Probenoberfläche entlang der Ablationslinie scharfe Besonderheiten (z.B. tiefe Löcher) aufweist, können sich die Intensitätsverhältnisse für Matrix- und Nebenelemente bei kontinuierlicher Ablation ändern [SINCLAIR et al., 1998].

#### 3.3.2. Tiefenprofilanalyse

Die erste Anwendung einer mit einem ICP-Massenspektrometer gekoppelten Laserablation-Anlage für die Profilierung der Elementverteilung in der Tiefe wurde Anfang der 90er Jahre publiziert [MOCHIZUKI et al., 1991]. Seitdem fand die Laserablation nur einen geringen Einsatz bei der Tiefenprofilanalyse. Außer mit dem ICP-MS wurde die Laserablation auch mit einem ICP-OES Gerät (LA-ICP-OES) für die Tiefenprofilanalyse eingesetzt [KANICKY et al., 1997b].

Da die Eigenschaften des Materials der Probe die Wechselwirkungen zwischen Laserstrahlung und Probe in bedeutendem Maße bedingen, ist die Ablationsrate in den meisten Fällen matrix-abhängig. Andererseits sind die die Ablationsrate beeinflussenden Matrixeffekte

von Laserwellenlänge [GONZALEZ et al., 2002] und Pulsenergie [SHANNON et al., 1995] abhängig. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, eine matrix-abhängige Ablationsrate für die Quantifizierung der transienten Signale zu berücksichtigen. Allerdings erweist sich dies als eine schwierige mathematische Aufgabe bei der orts aufgelösten Scanning-Analyse von Multischichtsystemen mit Komponenten, die sich in den Ablationseigenschaften deutlich unterscheiden.

Neben der material-abhängigen Ablationsrate trifft die Quantifizierung bei der Tiefenprofilanalyse mittels LA-ICP-MS auf ein weiteres Hindernis, das in der Fraktionierung infolge der Kraterentwicklung besteht [BORISOV et al., 2000]. Der Grund solcher Fraktionierung ist bis jetzt nicht völlig klar. Teilweise kann man den Effekt durch die Änderung der Größenverteilung der in der Wolke des laserinduzierten Plasmas entstehenden Aerosolpartikel erklären, die Ursache der Änderung der Partikelverteilung bedarf jedoch noch einer Erklärung. Tatsächlich beeinflussen alle möglichen apparativen Größen (von Laser, Transportsystem und ICP) sowie die thermodynamischen Eigenschaften des Probenmaterials die Fraktionierung.

Die Fraktionierung in tieferen Kratern während der Ablation von Silikatgläsern wurde für verschiedenen Lasertypen systematisch untersucht [MANK und MASON, 1999]. Es wurde festgestellt, dass der Fraktionierungsfaktor (das Verhältnis von relativen Intensitäten von Referenz- und Analytelementen) vom Aspektverhältnis des Kraterlängsschnitts abhängt. Dabei beeinflussen die Laserparameter (Pulsenergie, Strahldurchmesser und Position des Fokus hinsichtlich der Probenoberfläche) nicht nur die Ablationsrate (in nm pro Schuss), sondern auch die gesamte Kraterform. So ist bei niedrigerer Pulsenergie der Krater nadelförmig und strebt dann mit höherer Pulsenergie einer Zylinderform zu. Allerdings ist der Mechanismus für diesen Effekt nicht geklärt. Als mögliche Ursache werden Effekte der Redepositionierung des ablatierten Materials, Selbstfokussierung des Laserstrahls im laserinduzierten Plasma sowie Änderungen der Kinetik der Energiekopplung bei der Absorption der Laserstrahlung in der Oberflächenschicht vermutet.

Der Einfluss apparativer Größen auf die Messergebnisse der Tiefenprofilanalyse verschiedener Glas- und Metallschichtsysteme mit stufenförmiger Verteilung der Komponenten wurde qualitativ untersucht [MASON und MANK, 2001]. Hierbei wurde als Hypothese die Existenz einer „Mischungsphase“ wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Strahlungsintensität innerhalb des Brennflecks bei der Ablation angenommen. Außer der Inhomogenität der Strahlintensität wurden die Veränderungen des Probenmaterials als Ursache der Abflachung des Profils des transienten Signals erwähnt. Die Rolle der Dispersion im endlichen Volumen der Ablationszelle und die Entwicklung der Kraterform wurden dabei als



bedeutungslos angenommen [MASON und MANK, 2001]. Allerdings zeigt ein Vergleich der in der Arbeit präsentierten Profile des transienten Signals für verschiedenen Trägergase (Ar, He) und Flussraten des Trägergases, dass die Transporteffekte die Form des transienten Signals doch wesentlich beeinflussen. Die Begründung, dass die Verzerrung des Signalprofile nicht oder kaum von der Kraterentwicklung bewirkt wird, scheint auch nicht überzeugend, weil sie zu den *ebenda* angegebenen Ergebnissen im Widerspruch steht.

Bei der Anwendung eines Femtosekunden Ti:Saphir-Lasers (Gauss'sches Strahlprofil) für die qualitative Analyse von TiN/TiAlN-Mehrschichsystemen (Wechselschichten von TiN und TiAlN) im Submikrometerbereich mittels LA-ICP-MS wurde die Erreichbarkeit einer stabilen Ablationsrate von etwa 10-15 nm pro Puls demonstriert und dadurch belegt, dass prinzipiell die Tiefenprofilanalyse einer 300-nm-Schicht mittels LA-ICP-MS möglich ist [MARGETIC et al., 2001]. Die Abflachung des Signalprofils mit zunehmender Ablationstiefe wurde dem Strahlprofil zugeschrieben, dementsprechend wurde die Anwendung von Laser mit „Flat-top“-Strahlprofil empfohlen, um die Tiefenauflösung zu verbessern.

#### 3.3.3. Vergleich mit anderen Methoden

Wichtige Eigenschaften verschiedener Methoden, die für die räumlich aufgelöste Analyse eingesetzt werden, sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Beim Vergleich der Methoden sollte beachtet werden, dass wegen der umgekehrten Beziehung zwischen räumlicher Auflösung und Repräsentativität und Schnelligkeit der Analyse hochauflösende Methoden üblicherweise nur für die Charakterisierung relativ kleiner Gebiete der Probe geeignet sind. Unter den erwähnten Methoden lässt sich die LA-ICP-MS sehr flexibel an verschiedenen Angaben anpassen.

Gegenüber den anderen wichtigen Methoden für eine räumlich aufgelöste Analyse - Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EDX/WDX), Auger-Elektronenspektroskopie, XPS, Glimmentladung OES/MS und SIMS/SNMS [BUBERT und JENETT, 2002] besitzt die LA-ICP-MS einige Vorteile: Nichtvakuumbedingungen der Analyse, Schnelligkeit, kaum Einschränkungen der Probengeometrie und der Probenleitfähigkeit, geringere Nachweisgrenzen (höhere Empfindlichkeit) und breiter messbarer Konzentrationsbereich. Dabei erlaubt die LA-ICP-MS eine repräsentative kontinuierliche lateral aufgelöste Analyse von Probenbereichen mit einigen Zentimetern Länge. Aus diesen Gründen ist die LA-ICP-MS ein aussichtsreiches Verfahren für die Analyse von Werkstoffen mit sich graduell verändernden Konzentrationen. Infolge der Mittelung des pro Schuss ablatierten Volumens der Probe beim Scanning und mittels eines Strahldurchmessers, der bezogen auf die durchschnittliche Ausdehnung der

Konzentrationsfluktuation groß ist, kann die Methode zur Bestimmung von Konzentrationsprofilen eingesetzt werden, die über größere Bereiche variieren.

Außer den genannten Vorteilen besitzt die LA-ICP-MS auch einige Nachteile und sie unterliegt prinzipiellen und technischen Beschränkungen. So macht die unzureichende „Puls-zu-Puls“ Reproduzierbarkeit der pro Puls ablatierten Probemenge (~10%, hängt von Lasertyp und Probeneigenschaften ab) entweder eine Untersuchung mehrerer Pulse notwendig, um relevante Ergebnisse zu erhalten, oder eine interne Standardisierung, die nicht für alle Fälle ausführbar ist. Momentan ist es relativ schwierig, die LA-ICP-MS mit den anderen Methoden hoher lateraler Auflösung direkt zu vergleichen, da Grenzwerte bislang noch nicht ausreichend ermittelt sind. Ein Vergleich über die Momentangröße des Scanbereiches, der entweder den Durchmesser des Scanstrahls darstellt oder das Gebiet der Informationserfassung, falls seine Größe den Durchmesser des Scanstrahls überschreitet, scheint nicht ganz korrekt, da mit dieser Größe die untere Grenze der lateralen Auflösung nicht eingeschränkt wird.

Methoden mit direkter Analyse eines laserinduzierten Plasmas mittels optischer bzw. massenspektrometrischer Detektion werden seit einiger Zeit für die Analyse der Festkörper eingesetzt. Zu ihnen gehören Laser-Induced Breakdown/Plasma Spectrometry (LIBS/LIPS/LA-OES) und Laser Microprobe Mass Analysis (LAMMA) [ANDERSON et al., 1995; HAKKANEN und KORPPITOMMOLA, 1999; HONIG und WOOLSTON, 1963; VADILLO et al., 1998]. Allerdings läuft bei diesen Verfahren der Ablationsprozess bei der Analyse entweder im Vakuum oder unter reduziertem Druck in inerter Gasumgebung ab. Da die Eigenschaften des laserinduzierten Aerosols sowie der Transport des ablatierten Materials von Eigenschaften der Gasumgebung abhängen [KONONENKO et al., 1997], sind die für die LIBS-Analyse entwickelte Begriffe und Behandlungen nicht so aussagefähig für die Interpretation der Messergebnisse der ICP-Methoden. Überdies erfordert die effektive Anregung (oder Ionisation) des ablatierten Materials mittels Laserstrahlung merklich höhere Pulsenergie, bei der sich die Empfindlichkeit und dadurch die Tiefenauflösung bei der Spurenelementanalyse verringert [BOLSHOV, 2002]. Jedoch kann diese Verringerung wegen des Aerosoltransports bei der Tiefenprofilanalyse mittels LA-ICP-MS kleiner als die Signalverbreiterung sein. Typische Werte der Tiefenauflösung für LIBS liegen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, während die Ablationsrate die Größe von  $10^0$ - $10^2$  nm beträgt [MATEO et al., 2001]. Bei vergleichbarer pro Laserpuls ablatierter Masse sind Anregungseffektivität (Ionisationsrate) und folglich auch Empfindlichkeit bei ICP-Methoden bedeutend höher, obwohl mit einem Verlust an Signalintensität wegen der unvollständigen Atomisierung großer Partikel des laserinduzierten Aerosols gerechnet werden muss. Um an Tiefenauflösung zu gewinnen, kann man die laterale Auflösung durch Anwendung eines deutlich größeren Durchmessers des Laserflecks opfern. Mit einer Laserfleckfläche von

~10 mm<sup>2</sup> kann man ein messbares Signal sogar für eine durchschnittliche Ablationsrate von 0.3 nm bei TOF-MS-Detektierung aufnehmen [GARCIA et al., 2003]. Aber auch in diesem Fall ist die erhaltene Tiefenauflösung wegen der nichtzylindrischen Form des entstehenden Kraters merklich höher (Faktor 10-100) als die durchschnittlichen Werte für die Dicke des pro Schuss abgetragenen Materials.

Es muss zum Schluss des kurzen Überblicks darauf hingewiesen werden, dass der Mangel an quantitativen Modellen für die Bildung des analytischen Signals in der Scanning-LA-ICP-Spektrometrie keine Möglichkeit für eine Quantifizierung der Messergebnisse bietet. Der Begriff „Quantifizierung“ bedeutet im gegebenen Fall vor allem die Aufklärung der Beziehung zwischen der transienten Signalintensität und dem wahren Konzentrationsprofil für jeden Zeitpunkt des gemessenen transienten Signals. Eine qualitative Betrachtung des Verlaufs der transienten Signale genügt für den Bedarf der quantitativen Messergebnisse nicht mehr.

**Tabelle 3: Vergleich wichtiger Meßmethoden, die für die räumlich aufgelöste Analyse eingesetzt werden (teilweise nach [BUBERT und JENETT, 2002]).**

Methode	Meßbare Elemente	Informationstiefe (erreichbare Tiefenauflösung)	Erreichbare laterale Auflösung	Empfindlichkeit (at. %)	Quantifizierung	Analyse der Isotopen	UHV Bedingungen
XPS*	Alle außer H, He	4-8 Monolagen	100 µm (konventionell), 3 µm (Abbildung)	0.1	gut	+	+
AES*	Alle außer H, He	2-6 Monolagen	20 nm	0.2	mittelmäßig	-	+
SSIMS	Alle	1-2 Monolagen	50 nm	$10^{-6}$ - $10^{-2}$	mittelmäßig	†	+
DSIMS	Alle	1-2 Monolagen	20 nm (Abbildung, 1 µm ist typisch) 50 µm (Tiefenprofil)	$10^{-7}$ - $10^{-1}$	mangelhaft	†	+
SNMS e <sup>-</sup> -Strahl							
Plasma	Alle	1-2 Monolagen	5 µm	$10^{-2}$ -1	mittelmäßig†	‡	+
Laser			1 mm	$10^{-3}$ - $10^{-1}$		+	+
			50 nm	$10^{-7}$ -1		+	+
RBS	Hohe Z in Matrix mit kleinem Z	1 Monolage – 2 µm	5 µm – 1 mm	$10^{-6}$	gut	+	—
TXRF	Z > 14	1 Monolage	(keine)	$10^{-6}$ - $10^{-4}$	gut	+	—
EDXS*	Alle Z > 5	~5 µm**	~1 nm	0.1-1	gut	+	—
WDXS*	Alle Z > 4	~5 µm**	~3 nm	$10^{-2}$ - $10^{-1}$			
GD-OES	Alle	~10 nm	2 nm	$10^{-6}$	mittelmäßig†	‡	—

\* Ionensputtering bei Tiefenprofilanalyse ist notwendig

† mit e<sup>-</sup>-Ladungskompensation

‡ gut beim Einsatz der matrix-angepaßten Standards für die externe Kalibration oder durch die Anwendung interner Standardisierung

§ rf-Anregung ist notwendig

\*\* Tiefe der Informationserfassung

### **3.4. Behandlung zur Interpretation des transienten analytischen Signals der LA-ICP-MS**

#### **3.4.1. Darstellung transienter Signale als Superposition der Einzelschussantworten**

Mathematisch wird die Beziehung zwischen dem zeitlichen Verlauf der Signalintensität  $I(t)$  (das analytische Signal bei der Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS) und dem Konzentrationsprofil  $c(u)$  durch die Operatorengleichung definiert:

$$I(t) = \hat{F}_G c(u) \quad (9)$$

Darin ist  $\hat{F}_G$  ein linearer Operator, der die so genannte Gerätefunktion beschreibt. Dieser Operator gibt die Reaktion des Meßsystems auf das Eingangssignal wieder und lässt sich im Fall der abtragenden Analyse mit dem Materialübertrag von der Probe zum Analysator als Operatorprodukt des *Empfindlichkeitsoperators*  $\hat{S}$ , *Transportoperators*  $\hat{T}$  und *Kinetikoperators*  $\hat{K}$  darstellen:

$$\hat{F}_G = \hat{S} \otimes \hat{T} \otimes \hat{K} \quad (10)$$

Der *Empfindlichkeitsoperator*  $\hat{S}$  stellt in den meisten Fällen einen konstanten Multiplikator dar und lässt sich durch die externe Kalibrierung der „steady-state“ Signalintensität bei der kontinuierlichen Ablation homogener Proben bestimmen. Die Nichtlinearität der Empfindlichkeit entsteht entweder durch die Instabilität der Geräteparameter (z.B. thermische Erwärmung), durch die Besonderheiten der Messtechnik (z.B. nichtlineare Detektoren) oder durch nichtlineare Effekte des Messprozesses (z.B. Fraktionierung in tiefen Kratern). Sondereigenschaften des Messsystems werden durch die Anwendung nichtlinearer Eichkurven berücksichtigt. Die Betrachtung nichtlinearer Effekte des Messprozesses erfordert mindestens einige Behandlungen, die den Signalverlauf in erster Annäherung beschreiben können.

Der *Transportoperator*  $\hat{T}$  gibt den Einfluss des Transportsystems auf den Verlauf des transienten Signals wieder.

Der *Kinetikoperator*  $\hat{K}$  schließt die Informationen über den Elementarprozess des Materialabtrages („Ablationskinetik“) ohne Transport zum Analysator ein.

Für den kontinuierlichen Prozess der Probenzuführung lässt sich der Ausdruck für den zeitlichen Signalverlauf als zwei aufeinander folgende Faltungen des Konzentrationsprofils  $c(u)$  mit der Kinetikfunktion  $K(u, t)$  und der Transportfunktion  $T(\tau, t)$  darstellen:

$$I(t) = \underbrace{\underbrace{S}_{\hat{S}} \times \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau T(\tau, t)}_{\hat{T}} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} du K(u, \tau)}_{\hat{K}}}_{\hat{F}_G} c(u) \quad (11)$$

Die physikalische Bedeutung der Kinetikfunktion  $K(u_0, \tau)$  lässt sich als die Ablationsrate des Elements mit dem Konzentrationsprofil  $c(u) = c_0 \delta(u - u_0)$ <sup>2</sup> oder als das auf den Konzentrationssprung  $c_0$  normierte Zeitprofil der Abtragsrate eines Elements mit stufenförmigem Konzentrationsprofil  $c(u) = \begin{cases} 0, u < u_0 \\ c_0, u \geq u_0 \end{cases}$  darstellen:

$$m_{Element}(\tau) = \int_0^{\infty} K(\tau, u) c(u) du \quad (12)$$

Dementsprechend gibt die Transportfunktion  $T(t, \tau_0)$  den Verlauf des beim stufenförmigen Profil der Ablationsrate des Analyten  $\int K(\tau, u) c(u) du = \begin{cases} 0, \tau < \tau_0 \\ K_0, \tau \geq \tau_0 \end{cases}$  entstehenden transienten Signals  $I(t)$  wider.

Allerdings ist die Probennahme mittels Pulsablation diskontinuierlich per Definition (der Zeitabstand zwischen den Pulsen ist deutlich größer als die Pulsdauer). Vernachlässigt man die Dauer des Laserpulses im Vergleich zur charakteristischen Transportzeit, kann man die Kinetikfunktion als Folge der  $\delta$ -Funktionen an den Zeitstellen  $t_{0,i}$  annehmen. Mit Änderung der Integrationsordnung lässt sich das Integral  $\int_0^{\infty} T(\tau, t) K(\tau, u) d\tau$  in diesem Fall als die Summe darstellen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} T(t, \tau) K(\tau, u) d\tau = \sum_{i=1}^{N_{Pulse}} T(t, t_{0,i}) K(t_{0,i}, u) \quad (13)$$

Es ist zu beachten, dass sich die Dimension der Funktion  $K(t_{0,i}, u)$  von der kontinuierlichen Funktion  $K(\tau, u)$  unterscheidet.

---

<sup>2</sup> Dirac Delta-Funktion:  $\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, x \neq x_0 \\ \infty, x = x_0 \end{cases}, \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$

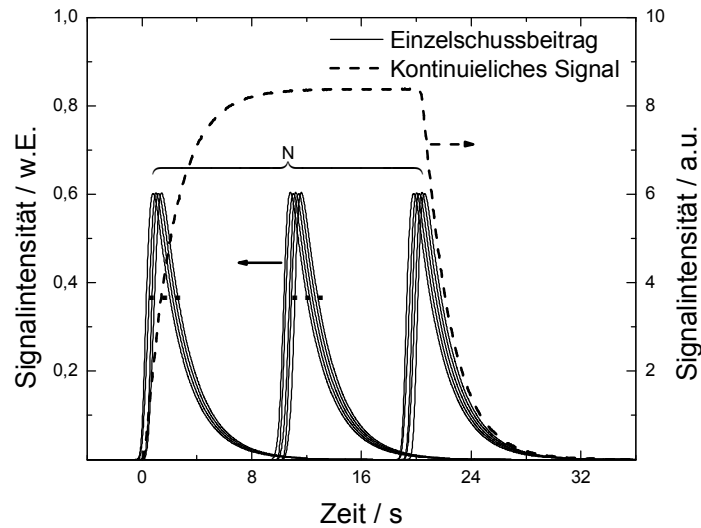
Unter Berücksichtigung von (13) ergibt sich Gleichung (11) für den Fall diskontinuierlicher Ablation:

$$\begin{aligned}
 I(t) &= S \int_{L(u_{0,i})} c(u) du \sum_{i=1}^{N_{\text{Pulse}}} T(t, t_{0,i}) K(t_{0,i}, u) = \\
 &= \underbrace{S}_{\hat{S}} \times \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{\text{Pulse}}} T(t, t_{0,i})}_{\hat{T}} \times \underbrace{\int_{L(u_{0,i})} du K(t_{0,i}, u) c(u)}_{\hat{K}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{Pulse}}} I_i^{ES}(t)
 \end{aligned} \quad (14)$$

Darin ist  $I_i^{ES}(t)$  die analytische Antwort (Signalverlauf) auf den Laserschuss  $i$ :

$$I_i^{ES}(t) = T(t, t_{0,i}) S \int_{L(u_{0,i})} K(t_{0,i}, u) c(u) du \quad (15)$$

Hier steht  $t_{0,i}$  für den Zeitpunkt des Laserschusses  $i$ ,  $u_{0,i}$  für die entsprechende Position des Laserfokus bezüglich der Position beim Anfang der Ablation und  $L(u_{0,i})$  für das Gebiet der Probe, das bei der Integrierung der Kinetikfunktion für den Laserschuss  $i$  betrachtet werden soll. Abb. 17 gibt eine schematische Darstellung der physikalischen Bedeutung von Gleichung (14).



**Abb. 17:** Schematische Darstellung der analytischen Antwort auf die mit bestimmter Frequenz sich wiederholenden Laserpulse (Pulswiederholungsrate 5 Hz). Die Parameter der Einzelschussantwort entsprechen ungefähr den aus den gemessenen Daten für NIST 610 Glass berechneten Werten:  $t_1 = 2.2$  s,  $t_2 = 0.2$  s,  $p = 3$ .

Die Funktion  $T(t, t_0)$  gibt nur die Form des Signalverlaufs („Führungsfunktion“) wieder und hängt nicht von der pro Schuss ablatierten Menge des Elements ab. Somit enthält die Beschreibung der Form der Einzelschussantwort die Information über das Transportsystem, während die Änderung des extensiven Kennwerts (Peakfläche oder Peakhöhe) mit der Zeit der Kinetik des Ablationsprozesses (Erzeugung des laserinduzierten Plasmas) entspricht. Die

Transport- und ICP-Anregungseffektivität des laserinduzierten Aerosols wurden in erster Annäherung als unabhängig von der pro Schuss ablatierten Menge der Probe angenommen.

Die notwendige Bedingung für die Korrektheit der Zerlegung des Signals als Superposition einzelner Schüsse besteht in der Unabhängigkeit des Verlaufs der nachfolgenden Einzelschussantworten von den vorangehenden Schüssen. Eine mögliche Ursache für Abweichungen von der Unabhängigkeit des Verlaufs der Einzelschussantworten kann die Änderung der Verteilung der Partikelgrößen im bei der Ablation entstehenden Aerosol sein.

Für die Einhaltung der obigen Bedingung genügt entweder eine vernachlässigbare Aggregation der Partikel des Aerosols oder eine Geschwindigkeit des Aerosoltransports, für die die charakteristische Zeit des Abfalls der Aerosolkonzentration am Ort der Ablation kürzer als die Periode der Folge der Laserpulse ist. Die Forderung der Unabhängigkeit des Signalverlaufs bedeutet jedoch nicht, dass die Schüsse keinen Einfluss aufeinander haben. Eine Zunahme der Pulswiederholungsrate hat steigende Effekte bei der Abschirmung der Laserstrahlung mit dem laserinduzierten Aerosol und bei der Redepositionierung des ablatierten Materials wegen der auftretenden Schockwellen zur Folge. Dadurch wird die integrale Intensität bei der Ablation mit wiederholten Laserschüssen kleiner als die Summe der entsprechenden Zahl der Einzelschüsse [GAMALY et al., 2001; BLEINER und GÜNTHER, 2001]. Die oben erwähnten Effekte können bei der Betrachtung der Kinetikfunktion  $K$  berücksichtigt werden.

#### 3.4.2. Beziehung der Parameter der Einzelschussfunktion zu apparativen Größen

Die folgende Form der Einzelschussfunktion  $I^{ES}(t)$  wurde in Annäherung des laminaren Stromes des Trärgases in den Transportverbindungen und idealer Mischung in der Ablationszelle vorgeschlagen [BLEINER und GÜNTHER, 2001]:

$$I^{ES}(t) = I_0 e^{-\frac{t-t_0}{t_1}} \left(1 - \frac{t_0}{t}\right) h(t-t_0), \quad h(t-t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ 1, & t \geq t_0 \end{cases}, \quad t_0 > 0 \quad (16)$$

Darin ist der  $t_1$ -Parameter als Verhältnis des Zellvolumens und der Flussrate des Trärgases definiert:

$$t_1 = \frac{V}{F} \quad (17)$$

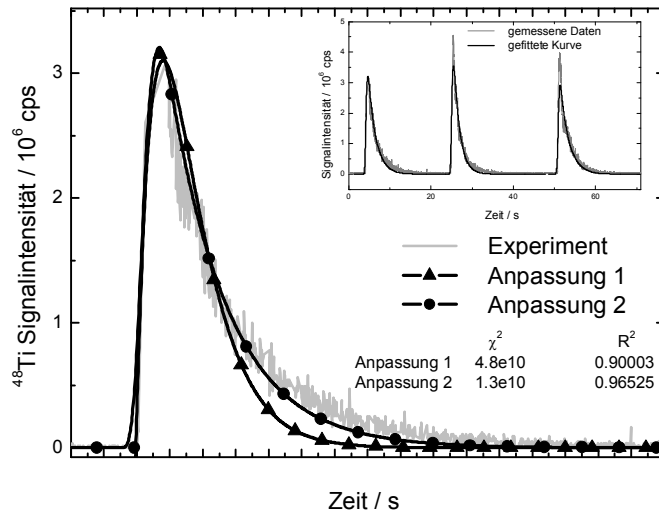
Weil der Beitrag (die Stromliniendichte) verschiedener Gebiete der Ablationszelle zum Transport des ablatierten Materials ungleich ist, wird die effektive Größe, die sich durch die 3D-Integrierung der Dichte der Stromlinien ergibt, unter dem Zellvolumen  $V$  verstanden. Zusätzlich muss der Beitrag des Volumens der Verbindungsschläuche (zwischen Ablationszelle und



Plasmafackel) in Betracht gezogen werden, insbesondere für eine extrem kleine Ablationszelle. Unter Berücksichtigung dieses Beitrages lässt sich ein Einfluss der Schlauchparameter (Durchmesser, Länge) auf den Verlauf des transienten Signals erläutern [LEACH und HIEFTJE, 2002; BLEINER und GÜNTHER, 2001].

Als physikalische Bedeutung für den Parameter  $t_l$  kann man diejenige Zeit verstehen, in der sich die Volumenkonzentration des Aerosols in der Ablationszelle um das  $e$ -fache ( $e$  – Basis des natürlichen Logarithmus) reduziert. Die Größe des  $t_l$ -Parameters bedingt die Breite des Peaks der Einzelschussantwort: je kleiner der  $t_l$ -Parameter ist, desto schmaler ist der Peak. Für den Idealfall bei der räumlich aufgelösten Analyse sollte dieser Parameter möglichst klein sein. Um die Größe der  $t_l$ -Parameters zu reduzieren, kann man entweder eine Ablationszelle mit kleinerem Volumen einsetzen oder die Flussrate des Trägergases steigern.

Der  $t_0$ -Wert charakterisiert die Verzögerung des Anfangs der Signalsteigerung nach entsprechendem Laserschuss wegen der endlichen Zeit des Transports von der Ablationszelle zur Plasmafackel. Dabei wird die Dauer des Laserpulses als vernachlässigbar im Vergleich zur Transportzeit angenommen.



**Abb. 18:** Approximation von gemessener Einzelschussantwort mittels zweier verschiedener Fit-Funktionen. Für die Anpassungen 1 und 2 wurden die Funktionen (16) und (21) verwendet.

Der extensive Parameter  $I_0$  der Einzelschussfunktion (16) ergibt sich als eine integrale Antwort des Meßsystems auf die pro Schuss ablatierte Menge eines Elementes:

$$I_0 = \text{Const} \times m_{\text{Element}} = \text{Const} \times c_{\text{Element}} \times m_0 \quad (18)$$

Darin steht  $m_0$  für die pro Schuss ablatierte Masse der Probe und  $c_{\text{Element}}$  für die durchschnittliche Konzentration eines Elements in der pro Schuss ablatierten Menge der Probe.

Unter Berücksichtigung von (15) lässt sich der  $I_0$ -Parameter für den Laserschuss  $i$  folgendermaßen darstellen:

$$I_{0,i} = S \int_{L(u_{0,i})} du K(\tau_{0,i}, u) c(u) \quad (19)$$

Das Integral rechts in der Gleichung ergibt die pro Schuss ablatierte Totalmenge des Elements:

$$\int_{L(x_{0,i})} K(\tau_{0,i}, u) c(u) du = c_{Elements} \times m_0 \quad (20)$$

In groben Zügen gibt die Funktion (16) die experimentellen Daten wieder, aber für weitere Berechnungen ist die Abweichung der theoretischen von der gemessenen Signalform (Abb. 18) noch kritisch. Als flexiblere Funktion, die besser zu den gemessenen Daten passt, wird eine so genannte „Pulsfunktion“ vorgeschlagen:

$$I^{ES}(t) = I_0 e^{-\frac{t-t_0}{t_1}} \left( 1 - e^{-\frac{t-t_0}{t_2}} \right)^p h(t-t_0) \quad (21)$$

Der Exponent  $p$  und der Parameter  $t_2$  hängen vermutlich von den aerodynamischen Eigenschaften der Ablationszelle und dem Stromlinientyp der Zelle ab und könnten sich deshalb bei aerodynamisch sehr unterschiedlichen Zellen verändern. Für die vorhandenen Proben von verschiedenem Materialtyp (Silikatglas, TiN, Cu, Zn, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Saphir)) wurde keine besondere Empfindlichkeit der  $t_2$ - und  $p$ -Parameter vom Probenmaterial bemerkt. Der Wert des  $t_2$ -Parameters macht etwa 0.15-0.20 s aus. Die beste Anpassung des  $p$ -Exponenten (durchschnittlich für verschiedene Materialien und Ablationsbedingungen) liegt bei einem Wert nahe 3. Eine weitere Präzisierung der beiden Anpassungsparameter wird momentan von der Signalqualität (Signalschwankung) eingeschränkt.

Flussrate des Trärgases $F$ , cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>	$t_1$ , s		$t_2$ , s	$p$ , s
	theoretischer Wert ( $V/F$ )	gefitteter Wert		
21.0	1,71	1.8±0.1	0.15±0.05	3.0±0.2
17.7	2.04	2.1±0.1	0.12±0.04	2.9±0.2
14.8	2.43	2.5±0.1	0.17±0.05	2.9±0.2
13.0	2.77	2.7±0.1	0.16±0.05	3.1±0.2

**Tabelle 4. Vergleich zwischen den durch die Anpassung der Form der gemessenen Einzelschussantwort bestimmten und theoretischen (aus Messgrößen berechneten) Werte des  $t_1$ -Parameters. Zusätzlich sind die gefitteten Werte der  $t_2$ - und  $p$ -Parameter angegeben. Zellvolumen  $V = 36$  cm<sup>3</sup>.**

Im Vergleich mit (16) lässt sich durch Anwendung der Funktion (21) eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und der berechneten Kurve erreichen (Abb. 18).

Der für die Anpassung der gemessenen Daten mittels Funktion (21) gefundene Wert des  $t_1$ -Parameters stimmt mit dem theoretischen Verhältnis (17) gut überein (Tabelle 4).

### 3.4.3. Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils aus transienten Messdaten

Um das Hauptproblem der räumlich aufgelösten Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS, nämlich die Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils  $c(u)$  aus den gemessenen transienten Daten, zu lösen, sollte im allgemeinen Fall mit der theoretisch oder durch Messungen von Referenzproben ermittelten Form der Kernfunktionen  $K(\tau, u)$  und  $T(t, \tau)$  der Faltung (11) mit zwei inversen Problemen nacheinander gelöst werden (doppelte Entfaltung durchführen) [HOFMANN et al., 1997]. Im ersten Schritt des Algorithmus der Wiederherstellung werden die Transporteffekte abgetrennt und das Profil des extensiven Parameters  $I_0$  der Einzelschussfunktion erhalten. Danach wird die Entfaltung des erhaltenen  $I_0$ -Profils unter Berücksichtigung der Ablationskinetik durchgeführt.

#### 3.4.3.1 Wiederherstellung des Profils des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion aus transienten Messdaten

Die Erkenntnisse der Form der Einzelschussfunktion lassen die Effekte des Materialtransports berücksichtigen. Dadurch wird das von den Eigenschaften des Transportsystems unabhängige transiente Profil der pro Schuss ablatierten Menge des Elements wiederhergestellt.

Unter Berücksichtigung von (14) und (21) ergibt sich die Intensität des analytischen Signals:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{N_{Pulses}} I^{ES}(t) = \sum_{i=1}^{N_{Pulses}} I_{0,i} e^{-\frac{t-t_{0,i}}{t_1}} \left( 1 - e^{-\frac{t-t_{0,i}}{t_2}} \right)^p h(t-t_{0,i}) \quad (22)$$

Die Gleichung (22) lässt sich als die der multivarianten Regression

$$\mathbf{Y} = \mathbf{A} \times \mathbf{X} \quad (23)$$

darstellen. Gegebenfalls vertritt  $\mathbf{Y}$  den Vektor der Werte der gemessenen Signalintensität:

$\mathbf{Y} = \|I_i\|$  ,  $I_i = I(t_i)$  ,  $i = 1..N_{Afn}$  ,  $N_{Afn}$  ist die Anzahl der äquidistanten Messpunkte

( $t_k - t_{k-1} = \Delta t = \text{const}$ ). Die Matrix  $\mathbf{A}$  enthält die entsprechenden Werte der Transportfunktion

$T(t, \tau): \mathbf{A} = \|a_i T_{ij}\|$ ,  $a_i = \begin{cases} 1/2, & i=1, N \\ 1, & i \neq 1, N \end{cases}$ ,  $j=1..N_{\text{Pulse}}$ , dabei ergibt sich  $T_{ij}$  zu:

$$T_{ij} = [T(t_i, t_{0,j})] = e^{-\frac{t_i - t_{0,j}}{t_1}} \left( 1 - e^{-\frac{t_i - t_{0,j}}{t_2}} \right)^p \quad (24)$$

$\mathbf{X}$  ist der gesuchte Vektor der Werte des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion  $I_0(\tau): \mathbf{X} = \|I_{0,j}\|$ ,  $I_{0,j} = I_0(\tau_j)$ ,  $j=1..N_{\text{Pulse}}$ .

Die Auffindung des Vektors  $\mathbf{X}$  für die angegebenen  $\mathbf{A}$ - und  $\mathbf{Y}$ -Matrizen besteht in der Lösung der Gleichung (23) durch Minimierung des Streuungsquadrates  $\|\mathbf{AX} - \mathbf{Y}\|^2$  („Methode der kleinsten Quadrate“). Setzt man die Ableitung des Streuungsquadrats zu Null, wird der folgende Ausdruck für den  $\mathbf{X}$ -Vector erhalten:

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}' \times \mathbf{A})^{-1} \times \mathbf{A}' \times \mathbf{Y} \quad (25)$$

Darin bedeutet der Strich die Transponierung der Matrix und der „-1“-Exponent die Invertierung.

Um die Dimension der  $\mathbf{A}$ -Matrix zu reduzieren, kann man den „Pulszugkern“  $T^{PZ}(t, \tau)$  statt des „Einzelpulskerns“  $T(t, \tau)$  einsetzen:

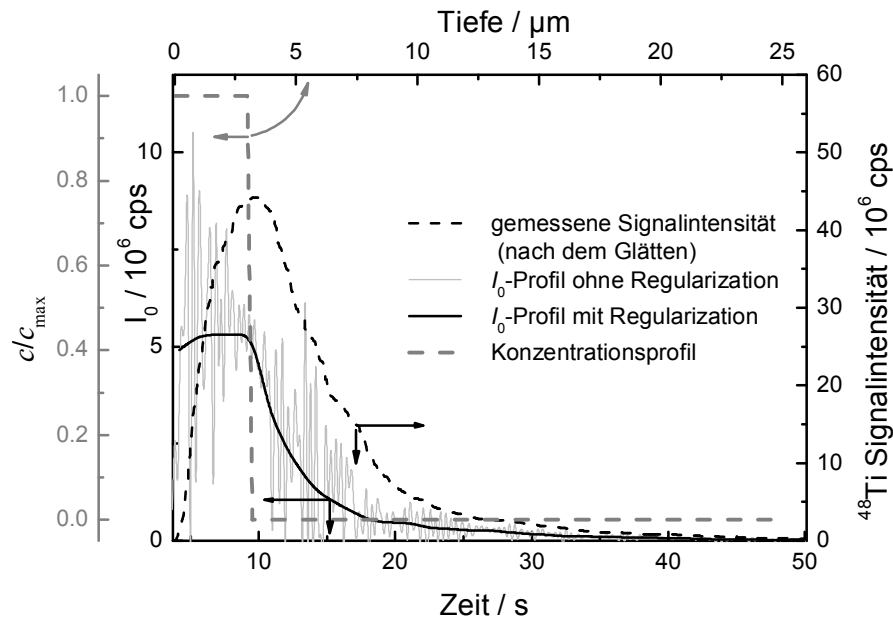
$$T^{PZ}(t, \tau) = \sum_{i=1}^N T(t, \tau_i) \quad (26)$$

Allerdings ist die mittels Gleichung (25) erhaltene Lösung wegen der numerischen Effekte (kleine Größen im Nenner) nicht stabil (Abb. 19). Um die Schwankung der Lösung der Gleichung (25) zu unterdrücken wird eine so genannte Regularisierungsprozedur eingesetzt [BERTERO et al., 1988; TIKHONOV und ARSENIN, 1977]. In groben Zügen besteht das Wesen dieser Prozedur in der Addition kleiner Größen  $k$  zu diagonalen Elementen der Matrix  $\mathbf{X}' \times \mathbf{X}$ :

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A} \times \mathbf{A} + k\mathbf{E})^{-1} \times \mathbf{A}' \times \mathbf{Y}, \quad \mathbf{E} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (27)$$

Je größer  $k$  ist, desto stabiler ist die Lösung in (27). Allerdings führt die Steigerung des  $k$ -Parameters zur Abweichung der regularisierten Lösung (27) vom wahren Profil. In diesem Zusammenhang ist die Optimierung der Größe des  $k$ -Parameters notwendig. Dafür gibt es eine Reihe von Algorithmen [TIKHONOV und ARSENIN, 1977], deren Auswahl unter Berücksichtigung der hohen Schwankung des Eingangssignals  $\mathbf{Y}$  weitere Untersuchungen erfordert. Weil die Genauigkeit der Lösung (27) im Allgemeinen in Bezug auf die Qualität des

Eingangssignals empfindlich ist, wurden die Messdaten mit FFT-Filterung oder nacheinander mit „Moving Median“ und „Moving Average“-Methoden geglättet. Allerdings muss eine zusätzliche Betrachtung des Einflusses der Glättungsmethode auf die Genauigkeit der Wiederherstellung des  $I_0$ -Profils für die weitere Optimierung der Prozedur der Wiederherstellung durchgeführt werden.

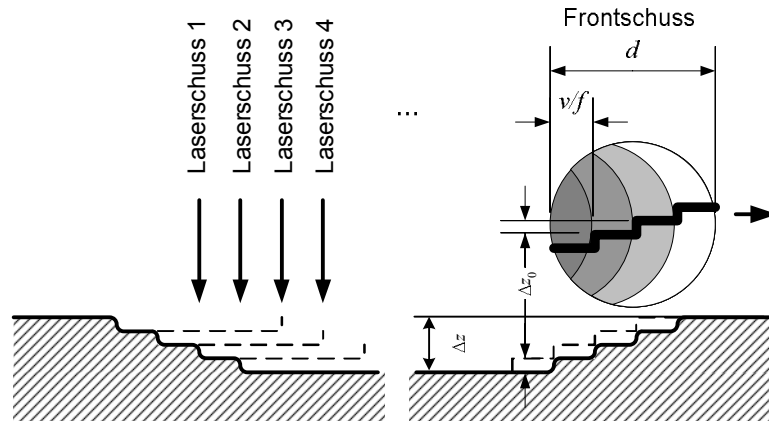


**Abb. 19:** Die Ergebnisse der Wiederherstellung des Profils des extensiven Parameters  $I_0$  der Einzelschussfunktion (21) aus gemessenen Daten mit und ohne Anwendung der Regularisierungsprozedur (27).

Das nach der Regularisierungsprozedur wiederhergestellte  $I_0$ -Profil (Abb. 19) unterscheidet sich jedoch vom angegebenen Konzentrationsprofil  $c(x)$ . Als Grund dieser Abweichung muss die Ermittlung der Konzentration im pro Schuss ablatierten Volumen wegen der endlichen Größen des Ablationsgebiets in Betracht gezogen werden.

#### 3.4.3.2 Berücksichtigung der Laserfleckgeometrie bei der lateralen Profilanalyse

Nur im Fall eines punktförmigen Lasers entspricht das nach der Filtrierung der Transporteffekte erhaltene Profil des analytischen Signals bei der lateral aufgelösten Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS dem wahren Konzentrationsprofil entlang der Scanlinie. Weil der Laserfleck (oder die Projektion des Laserstrahls auf die Probenoberfläche) eine endliche Ausdehnung hat, muss allerdings auch dieser Beitrag zur Abflachung der Signalform berücksichtigt werden. Dafür ist die Betrachtung der Geometrie des Laserflecks hinsichtlich des Konzentrationsprofils bei der lateral aufgelösten Analyse erforderlich.



**Abb. 20: Schematische Ansicht des Querschnitts der Ablationsspur bei lateral aufgelöster Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS im Fall der Überlappung der Flecke aufeinanderfolgender Laserschüsse.**

Die Überlappung der Flecke aufeinander folgender Laserschüsse führt zum stufenförmigen Profil der bei jedem Frontschuss exponierten Oberfläche (Abb. 20). Die pro Längeneinheit abgegebene Anzahl der Laserschüsse  $\rho_{\text{Schüsse}}$  bedingt die Tiefe der Informationserfassung und somit die Auflösung  $\Delta z$  der lateral aufgelösten Analyse in der z-Richtung:

$$\Delta z = \rho_{\text{Schüsse}} \times d \times \Delta z_0 = \frac{fd}{v} \Delta z_0 \quad (28)$$

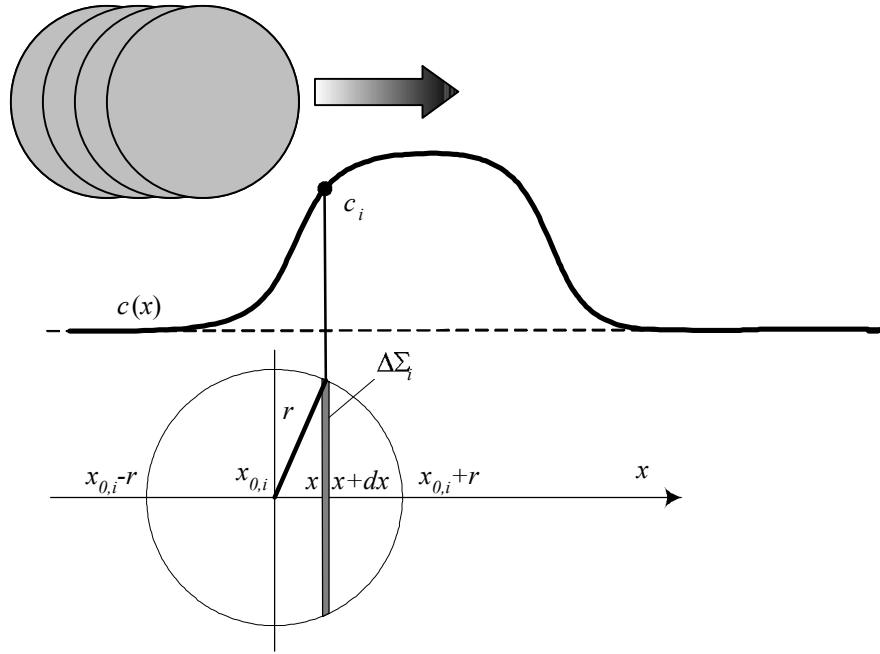
Darin ist  $\Delta z_0$  die Ablationsrate (in  $\mu\text{m}/\text{Schuss}$ ),  $f$  – die Pulswiederholungsrate (Hz),  $v$  – die Geschwindigkeit der Translation der Fokusposition des Laserstrahls entlang der Ablationslinie ( $\mu\text{m}/\text{s}$ ) und  $d = 2r$  – der Kraterdurchmesser ( $\mu\text{m}$ ). Die Größe  $\rho_{\text{Schüsse}} = \frac{f}{v}$  zeigt die Anzahl der Laserschüsse pro Längeneinheit.

Im Fall von zweidimensionalen Inhomogenitäten in einer zur Probenoberfläche parallelen Richtung spielt die Stufenförmigkeit des Profils des Kraterbodens keine wesentliche Rolle, weil das Verhältnis zwischen der pro Schuss zunehmenden Tiefe und dem Kraterdurchmesser in den meisten Fällen ziemlich groß ist ( $\Delta z_0 \sim 0.1 \mu\text{m}$ ,  $r \sim 10\text{-}100 \mu\text{m}$ ,  $\Delta z_0/r \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ ). Bei der Analyse von in drei Dimensionen inhomogenen Proben mit hoher Ablationsrate muss die komplizierte Form des Frontkraters allerdings berücksichtigt werden.

Die Effekte der endlichen Größe des Laserflecks sollen am Beispiel eines Modellsystems mit eindimensionaler Inhomogenität unter der Bedingung einer zylindrischen Kraterform betrachtet werden. Der Laserstrahl bewegt sich dabei entlang des Gradienten des Konzentrationsprofils  $c(x)$  (Abb. 21). Im allgemeinen Fall lässt sich der Ausdruck für den extensiven Parameter der Einzelschussfunktion  $I_0$  für den Laserschuss  $i$  folgendermaßen darstellen:

$$I_{0,i} = S \int_{\Sigma(t_{0,i})} K(t_{0,i}, x) c(x) dx \quad (29)$$

Darin ist  $\Sigma(t)$  die dem Zeitpunkt  $t_{0,i}$  entsprechende Projektion des Laserstrahls auf die Probenoberfläche, die der Geometrie der Projektion  $\Sigma(t)$  entsprechende Funktion  $K(t, x)$  beschreibt die Methode der Ermittlung des Konzentrationsprofils unter Berücksichtigung des Beitrages jedes kleinen Gebiets der Projektion  $\Sigma(t)$  zum gesamten Abtrag des Probenmaterials pro Schuss  $i$ . Der Empfindlichkeitsfaktor ist durch die Konstante  $S$  berücksichtigt.



**Abb. 21:** Überlagerung eines Laserflecks mit dem Radius  $r$  auf einem eindimensional inhomogenem Gebiet der Probe mit bekanntem Konzentrationsprofil  $c(x)$  bei der lateral aufgelösten Analyse.

Die für die Analyse verwendeten modernen Laser stellen zwei Varianten der Geometrie des Laserflecks zu Verfügung: Kreis und Quadrat. Dementsprechend lässt sich das Oberflächenintegral (29) in ein eindimensionales verwandeln. Dafür wird das Integral als Limes der Summe der Beiträge  $c_j \Delta \Sigma_j$  des kleinen Gebiets  $\Delta \Sigma_j$  angenommen (Abb. 21):

$$I_{0,i} = S \int_{\Sigma(t_{0,i})} K(t_{0,i}, x) c(x) dx \approx \lim_{\substack{\Delta \Sigma \rightarrow 0, \\ j \rightarrow \infty}} \sum_j c_j \Delta \Sigma_j \quad (30)$$

Die Größe des Gebiets  $\Delta \Sigma_j$  wird folgendermassen berechnet:

$$\Delta \Sigma_j = d \Delta x = 2r \Delta x \quad (\text{für quadratischen Laserfleck}) \quad (31)$$

$$\Delta \Sigma_j \approx 2h_j \Delta x = 2\sqrt{r^2 - (x - x_{0,j})^2} \Delta x \quad (\text{für runden Laserfleck}) \quad (32)$$

Die Koordinate des Mittelpunktes des Laserfleckes  $x_{0,i}$  ist bei konstanter Translationsgeschwindigkeit linear von der Zeit abhängig:

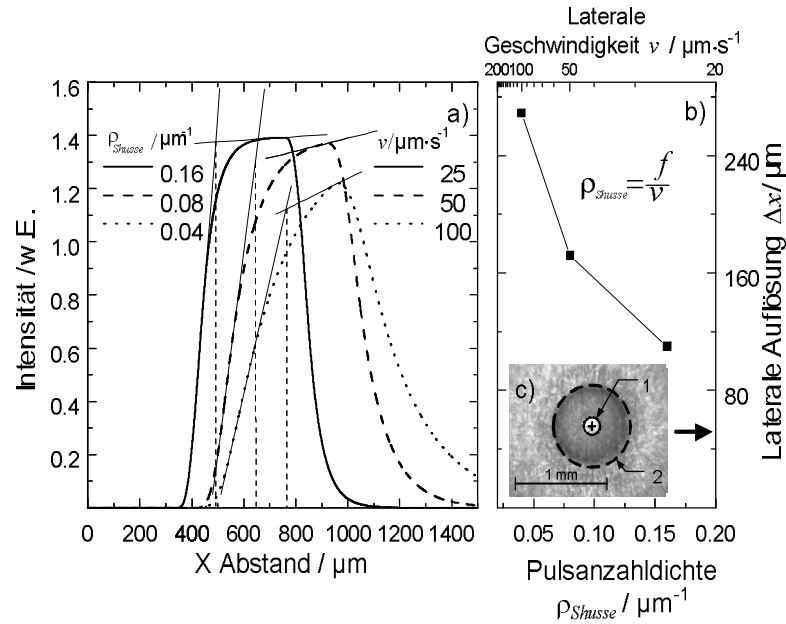
$$x_{0,i} = x_{0,init} + vt_{0,i} = x_{0,init} + v(i-1)/f \quad (33)$$

Darin ist  $f$  die Pulswiederholungsrate,  $x_{0,init}$  steht für die Koordinate des Mittelpunkts des Laserflecks für den ersten Schuss. Endgültig ergibt sich (29) für den quadratischen:

$$I_{0,i} = 2S r \int_{x_{0,i}-r}^{x_{0,i}+r} c(x) dx \quad (34)$$

und den runden Laserfleck:

$$I_{0,i} = 2S \int_{x_{0,i}-r}^{x_{0,i}+r} \sqrt{r^2 - (x - x_{0,i})^2} c(x) dx \quad (35)$$



**Abb. 22: Simulation des transienten Signalverlaufs für eine unterschiedliche Anzahl Laserschüsse je Längeneinheit (Liniendichte)  $\rho_{Schüsse}$  bei der lateralen Profilanalyse (a) und die entsprechende berechnete laterale Auflösung (b). Aus der Abbildung des Ablationskraters (c) lässt sich das Ausmaß des Fleckes des redepositionierten Materials erkennen: 1 – Ablationskrater, 2 - Redepositionierungsbereich. Pulswiederholungsrate  $f = 4$  Hz, Kraterdurchmesser  $d = 100$   $\mu\text{m}$ .**

Der letzte Fall ist besonders wichtig, weil die Laser mit runder Projektion des Laserstrahls sehr viel häufiger angewendet werden als solche mit quadratischer Projektion. Mit Kenntnis der Funktion  $K(t, x)$  (oder der äquivalenten  $K(x_0, x)$ ) läßt sich das inverse Problem der Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils  $c(x)$  aus dem berechneten Profil des  $I_0$ -Parameters ähnlich dem der Wiederherstellung des  $I_0$ -Profils aus gemessenen Daten auflösen.

Der Verlauf des transienten analytischen Signals bei lateraler Profilanalyse eines Systems mit stufenförmigem Konzentrationsprofils wurde für unterschiedliche Anzahl Laserschüsse je Längeneinheit (Liniendichte) im Rahmen der oben erwähnten Annäherungen simuliert



(Abb. 22a). Anwendung höherer Liniendichte der Laserpulse lässt eine bessere laterale Auflösung erzielen (Abb. 22b). Allerdings wird die erreichbare Auflösung durch die Reablation des nach den vorhergehenden Laserpulsen redepositionierten Materials eingeschränkt (Abb. 22c).

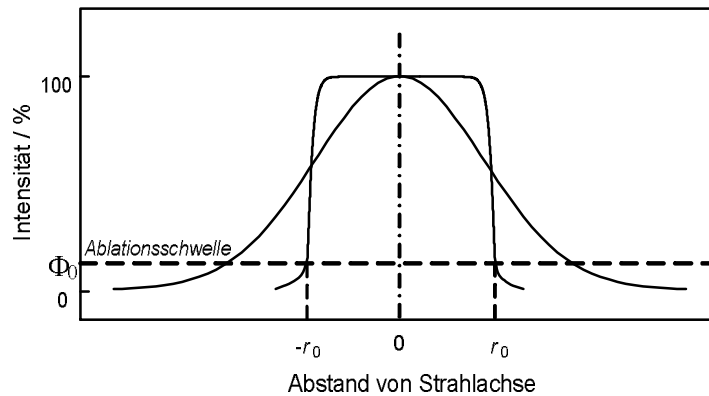
#### 3.4.3.3 Berücksichtigung der Kraterentwicklung bei der Tiefenprofilanalyse. Tiefenauflösungsfunktion

Die Bestimmung des Einflusses der Vertiefung des Ablationskraters auf das analytische Signal während der Ablation ist eine der schwierigsten Aufgaben bei der Quantifizierung der Messergebnisse der Scanning-LA-ICP-MS wegen der Vielzahl auftretender und miteinander verbundener Effekte. Bereits die Beschreibung der Entwicklung der Kraterform, geschweige denn des Signalverlaufs, erfordert die Annahme einiger idealisierter Modellvorstellungen. Die entwickelten Modelle sind dabei außerordentlich kompliziert und beziehen sich in den meisten Fällen nur auf den nach dem einzelnen Laserpuls entstehenden Krater, während die Ablation mittels wiederholter Laserschüsse die Betrachtung mehrerer Effekte fordert. Zudem hängt der Ablationsmechanismus von der Laserwellenlänge [HAHN et al., 1999; SMITH et al., 1994], der Leistungsdichte [YOO et al., 2000] und der Pulsdauer [LUKYANCHUK et al., 1997] ab. Für die Laserwellenlängen aus dem IR- oder sichtbaren Spektralgebiet ( $400 < \lambda < 1100 \text{ nm}$ ) und einer Pulsdauer von einigen ns bis  $\mu\text{s}$  wurde die Verdampfung wegen thermischer Erwärmung der Probe innerhalb des Brennflecks als Ablationsmechanismus festgestellt. Die Rolle der thermischen Effekte verringert sich merklich für Laserwellenlängen im UV-Spektralgebiet ( $\lambda < 250 \text{ nm}$ ), wobei die Rolle des photochemischen Materialsabtrages (direkte Bildungssprengung) steigt. Die Parameter der Laserstrahlung bedingen die Mechanismen der Absorption und Verteilung der Energie des Laserpulses und dadurch die Entwicklung des Kraters [MASON und MANK, 2001]. Die für eine Tiefenprofilanalyse günstige Form des entstehenden Kraters soll bei möglichst scharfen, senkrechten Kraterrändern eine Vermischung des Konzentrationsprofils in der Tiefe minimieren und dadurch eine gute Tiefenauflösung erzielen. Die Absorption der Energie bei der Ablation mittels UV-Laserstrahlung genügt dem Bouguer-Lambertschen Absorptionsgesetz:

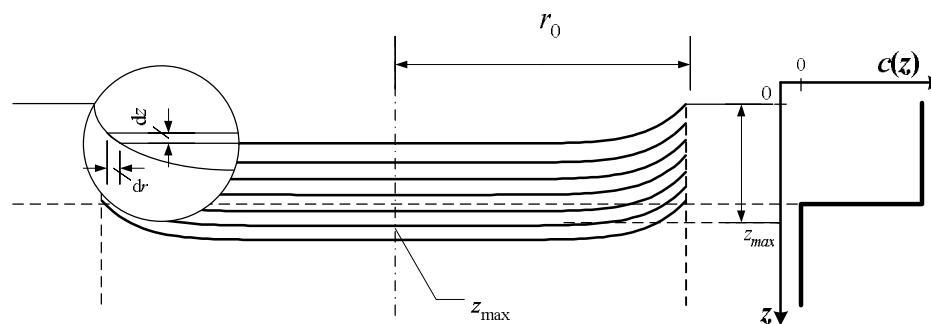
$$\frac{d\Phi}{\Phi} = -\alpha c_{AZ} dl \quad (36)$$

darin ist  $d\Phi$  die Änderung der durch die Schicht von einer Dicke  $dl$  durchgelassenen Leistungsdichte  $\Phi$ ,  $c_{AZ}$  die Konzentration der Absorptionszentren und  $\alpha$  die Extinktionskonstante des Materials. Die nichtlinearen Effekte der Änderung der Extinktionskonstante sowie des Reflexionsfaktors bei hohen Größen ( $\sim 1 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) der Leistungsdichte müssen zusätzlich berücksichtigt werden [READY, 1971]. Es muss darauf

hingewiesen werden, dass trotz des Trends, moderne analytische Laser mit niedrigen Wellenlängen einzusetzen, es bisher nicht vollkommen gelungen ist, eine Theorie zu entwickeln, mit der die UV-Ablation bei hoher Leistungsdichte sowie die nichtthermischen Effekte beschrieben werden. Die für die thermischen Mechanismen entwickelten Modelle sind dabei für die Interpretation der Messdaten der Analyse mittels LA-ICP-MS nur bedingt anwendbar.



**Abb. 23: Radiale Verteilung der Strahlintensität für den Laser mit („Flat-top“-Profil) und ohne (Gauß-Profil) Homogenisierung des Strahls.**



**Abb. 24: Modell der Kraterentwicklung, das für die Erklärung der Signalverflachung bei der Tiefenprofilanalyse relativ dünner Schichten (wenige  $\mu\text{m}$ ) angenommen wurde.**

Neben den obigen Strahlungsparameter soll das radiale Profil der Intensität des Laserstrahls als für die Abschätzung der Kraterform entscheidendem Faktor herangezogen werden [MATEO et al., 2001], weil das entstehende Profil des Kraters die Form der radialen Verteilung der Strahlintensität in allgemeinen Zügen wiedergibt. Die meisten vorhandenen Modelle setzen das Intensitätsprofil als Gauß-Funktion voraus [ST-ONGE, 2002]. Das Gauß-Profil entspricht dem Fall des nichthomogenisierten Laserstrahls, dessen Anwendung für die Tiefenprofilanalyse zurzeit wegen des zunehmenden Einsatzes der Laser mit Homogenisierung des Strahls nur noch selten vorkommt. Der Homogenisator des Laserstrahls verteilt die Energie des Laserstrahls innerhalb des Brennflecks, dadurch nimmt das radiale Profil der Strahlintensität eine sogenannte „Flat-top“-Form an (Abb. 23).

In allgemeiner Form ergibt sich die Abhängigkeit des  $I_0$ -Parameters von der bis zum Zeitpunkt  $t$  erreichten Tiefe  $z_{\max}(t)$  als Oberflächenintegral mit dem Integrationsbereich der gesamten Oberfläche  $\Sigma_0$  des Kraters:

$$I_0(z_{\max}(t)) = S \int_{\Sigma_0} K(z_{\max}(t), \Sigma) c(z) d\Sigma \quad (37)$$

Die Funktion  $K(z_{\max}(t), \Sigma)$  stellt die Ablationsrate innerhalb des Bereiches  $d\Sigma$  der Krateroberfläche dar und ist der eingefallene Energie (Leistungsdichte)  $\Phi(\Sigma)$  und Effektivität der Energiekopplung  $\xi(\Phi(\Sigma))$  proportional:

$$K(z_{\max}(t), \Sigma) = K_0^\Phi \Phi(\Sigma) \xi(\Phi(\Sigma)), \quad K_0^\Phi = \text{Const} \quad (38)$$

Die Effektivität der Energiekopplung ist von optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften des Materials der Probe (Wärmeleitfähigkeit, Reflexions- und Absorptionsfaktoren, usw.) unter den gegebenen Bedingungen (Leistungsdichte  $\Phi(\Sigma)$ ) abhängig und bedingt die Dicke des pro Schuss ablatierten Materials der Probe.

Das effektive radiale Profil des Laserstrahls (Leistungsdichte  $\Phi(r)$ ) wird für den vorhandenen Laser als Potenzfunktion angenommen:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0, & r \geq r_0 \\ \Phi_{SW} + (\Phi_0 - \Phi_{SW}) \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^n, & r < r_0 \end{cases} \quad (39)$$

Darin steht  $\Phi_{SW}$  für den Schwellenwert der Leistungsdichte, unter dem keine Ablation möglich ist. Der für die Leistungsdichte im externen Bereich (außerhalb des Kreises mit Kraterradius  $r_0$ ) angenommene Null-Wert zeigt, dass dieser Beitrag für die weitere Betrachtung bedeutungslos ist. Anders gesagt, wird die Flankenfläche des Strahlprofils bei einem gewissen Niveau abgeschnitten. Selbstverständlich soll im allgemeinen Fall das dreidimensionale Problem der Verteilung der in der Probe absorbierten Strahlenergie gelöst werden, wobei der Beitrag aller Bereiche des Strahlprofils berücksichtigt werden muss. Die Auswahl der Funktion, die die Form des Strahlprofils beschreibt, hängt vom konkreten Lasertyp und vermutlich vom untersuchten Material ab. Sie unterscheidet sich für verschiedene Laser stark. Als eine Bestätigung der Auswahlberechtigung kann man Abb. 47 anführen.

Die Abhängigkeit  $\xi$  von  $\Phi$  ( $0 < \xi(\Phi) < 1$ ) ist für den breiten Bereich der Variierung der Leistungsdichte im allgemeinen Fall nichtlinear, allerdings stellt die Bestimmung der Form dieser Abhängigkeit aus experimentellen Daten keine Schwierigkeit dar. Daneben muss man die Verteilung der absorbierten Strahlungsenergie entlang der Probenoberfläche betrachten, die die

Linearität der Abhängigkeit (38) verzerrt. Dies führt zur Angleichung des Profils  $K(z_{\max}(t), \Sigma)$ , für den betrachteten Fall ist die folgende Gleichsetzung möglich:

$$K(z_{\max}(t), \Sigma) = K_0^\Phi \Phi_0 \quad (40)$$

Im Vergleich mit den Modellen der Kraterentwicklung für den Laserstrahl mit gaußchem Profil [ST-ONGE, 2002] und der bei der Analyse mittels AES [PRUTTON et al., 2000], SIMS/SNMS [HOFMANN, 2000] und GD-OES [PRÄBLER et al., 1996] verwandten Modelle lässt sich wegen der kurzen Dauer (einige ns oder noch kürzer) des Pulses von Lasern mit flachem Strahlprofil und modulierter Resonanzgüte unter Bedingungen intensitätsstarker Strahlung (nichtlineare Absorption) annehmen, dass sich die aufgenommene Energie nur im unmittelbaren oberflächennahen Gebiet verteilt. In einem solchen Fall ist es möglich, die Unabhängigkeit des Profils des Kraterbodens von der erreichten Tiefe für schmale Bereiche der Änderung der Kratertiefe ( $\Delta z_{\max}/r \ll 1$ ) vorauszusetzen. Diese Aussage wird durch den Vergleich des Verlaufs des Signalanstiegs für den Krater verschiedener Tiefe (Abb. 25) bestätigt. Die Schlüssigkeit des Vergleiches begründet sich auf der Erfüllung der Forderungen  $\frac{\overline{\Delta z_0}}{f \Delta t} = \text{Const}$  ( $f$  – Pulswiederholungsrate,  $\overline{\Delta z_0}$  – durchschnittlicher Wert der pro Schuss ablatierten Tiefe,  $\Delta t$  – Zeitskala) und gleicher Parameter des Transportsystems, die durch die intensiven Parameter der Einzelschussfunktion (21) vertreten sind.

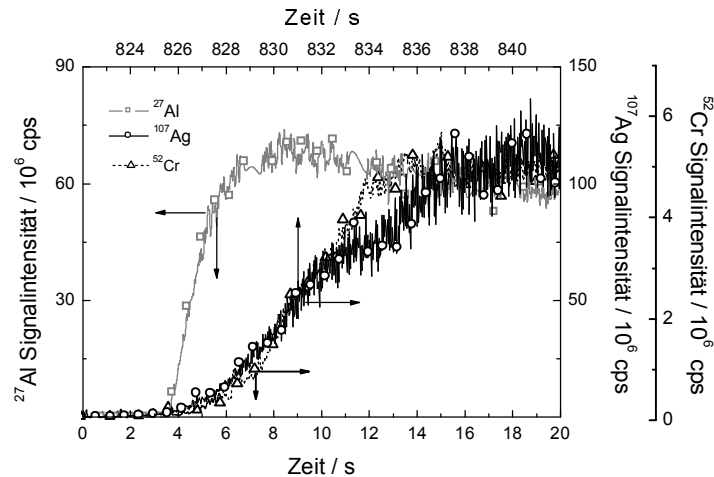


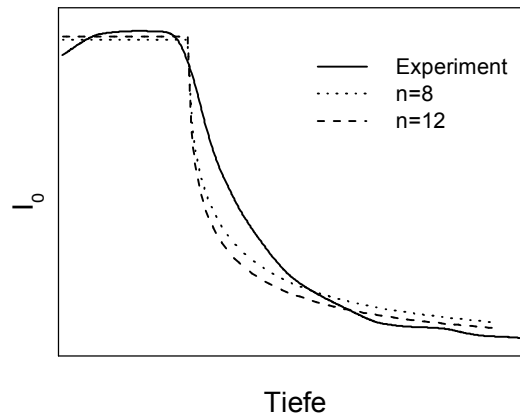
Abb. 25: Verflachung der Flanke des Signalverlaufs in der Tiefe. Die  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{107}\text{Ag}$ -Signale wurden bei der Tiefenprofilanalyse einer mittels Silberpaste aufgeklebten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte (Leukosaphir, Dicke 0.5 mm) gemessen. Das  $^{52}\text{Cr}$  Signal wurde bei der Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht (Dicke 3.1  $\mu\text{m}$ ) auf Cr-legiertem Stahlsubstrat erhalten. Die Zeitskala für das  $^{107}\text{Ag}$ -Signal ist auf 822 s verschoben (obere X-Achse), das  $^{52}\text{Cr}$ -Signal ist auf die Vertiefungsrate normiert.

Unter Berücksichtigung obiger Prämissen lässt sich das Profil des Kraters folgendermaßen darstellen:

$$r(z_{\max}, z) = \begin{cases} r_0, & z \leq z_{\max} - \Delta z_s \\ r_0 \left( 1 - \frac{z - z_{\max} + \Delta z_s}{\Delta z_s} \right)^{1/n}, & z > z_{\max} - \Delta z_s \end{cases} \quad (41)$$

Darin ist  $\Delta z_s$  der Tiefenbereich, innerhalb dem sich der Kraterradius von  $r_0$  bis auf 0 vermindert. Der Wert des  $\Delta z_s$ -Parameters ist vom Strahlprofil vorgegeben. Der reziproke Exponent  $n$  bedingt die Schärfe des Kraterprofils: je größer  $n$  ist, desto kleiner ist der Radius des Profilrunds am Kraterboden. Die Funktion (41) stellt nur eine gute Näherung der experimentellen Daten dar [PRÄBLER et al., 1996] und liefert keine Informationen über die physikalischen Prozesse. Mit der bekannten Form des Kraterprofils (41) kann man das Oberflächenintegral (37) in ein eindimensionales umwandeln. Dafür muss die Integrationsvariable  $d\Sigma$  sowie der Integrationsbereich  $\Sigma$  konkretisiert werden. Unter Berücksichtigung der radialen Symmetrie des Laserstrahls sowie des Ablationskraters ergibt sich  $d\Sigma$  [BORISOV et al., 2000] zu:

$$d\Sigma = 2\pi r \cos \theta dr = \frac{2\pi r}{\sqrt{1 + \tan^2 \theta}} dr = \frac{2\pi r dr}{\sqrt{1 + (r')^2}}, \quad r' = \frac{dr}{dz}, \quad r = r(z) \quad (42)$$



**Abb. 26:** Simulation des Signalverlaufs des Schichtelements ( $^{48}\text{Ti}$ ) bei der Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht für verschiedene Werte des Exponenten  $n$  der Funktion, die die Form des Ablationskraters wiedergibt.

Dann nimmt das Integral (37) die folgende Form an:

$$I_0(z_{\max}) = S' \int_{z_{\max} - \Delta z_s}^{z_{\max}} K(z_{\max}, z) \frac{2\pi r(z)}{\sqrt{1 - (r'(z))^2}} c(z) dz, \quad S' = \text{Const} \quad (43)$$

Die Simulation des Verlaufs des  $I_0$ -Profils gemäß (43) und (40) wurde für verschiedene Werte des Parameters  $n$  durchgeführt (Abb. 26). Ein Vergleich der simulierten Profile mit dem aus den experimentellen Daten wiederhergestellten  $I_0$ -Profil (Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht) zeigt die prinzipielle Anwendbarkeit des angenommenen Modells für die Interpretierung der Messergebnisse, allerdings muss die Form der Funktion  $r(z_{\max}, z)$  zusätzlich präzisiert werden.

Aus dem entwickelten Modell lässt sich im Prinzip eine direkte Wiederherstellung des Konzentrationsprofils aus dem erhaltenen  $I_0$ -Profil durchführen, allerdings ist dafür die genaue Kenntnis der Form des Kraterprofils erforderlich, die sich wegen gewisser messtechnischer Beschränkungen (z.B. Beschränkung des messbaren Aspektverhältnisses des Kraters wegen der Geometrie des Abtaststrahls bei der optischen Profilometrie oder Kantenbruch beim Abschleifen des Kraters) nicht immer mit der notwendigen Präzision bestimmen lässt. Um diese Nachteile zu vermeiden, wird eine so genannte „Tiefenauflösungsfunktion“  $\Omega(z_{\max}, z)$  wie folgt eingeführt:

$$I_0(z_{\max}) = \int_0^{z_{\max}} \Omega(z_{\max}, z) c(z) dz \quad (44)$$

Für einen flachen Krater ( $\frac{z}{r} \ll 1$ ) ergibt sich  $\Omega(z_{\max}, z)$  angenähert gemäß (43):

$$\Omega(z_{\max}, z) \simeq K(z_{\max}, z) \frac{r(z)}{\sqrt{1 - (r'(z))^2}} \quad (45)$$

Die Tiefenauflösungsfunktion beschreibt die Abflachung des Signalverlaufs wegen der Abweichung der Form des Ablationskraters von der zylindrischen und lässt sich experimentell bestimmen. Falls das Konzentrationsprofil stufenförmig ist, ergibt sich die Tiefenauflösungsfunktion einfach als das Profil des  $I_0$ -Parameters. Sollen die Daten nach der Messung einer Reihe von Schichtsystemen mit bekannter Schichtdicke und stufenförmigem Profil der Elementverteilung gesammelt werden, so kann man mittels einer geeigneter Funktion, die die Form der Tiefenauflösungsfunktion befriedigend wiedergibt, eine für den gegebenen Materialtyp universale Berechnung der Tiefenauflösungsfunktion für jeden  $z_{\max}$ -Wert erhalten. Falls die Bedingung (40) erfüllt wird, reicht es aus, nur die Bestimmung der Tiefenauflösungsfunktion für einen einzelnen Wert der der Stufe auf dem Konzentrationsprofil entsprechenden Tiefe durchzuführen. Die Funktion  $\Omega(z_{\max}, z)$  kann man durch die Anwendung einer Fourier-Transformation bestimmen [VAN NUGTEREN-OSINGA et al., 1988]:

$$\Omega(z_{\max}, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{I}_0(\omega)}{\tilde{c}(\omega)} e^{i\omega z} d\omega \quad (46)$$

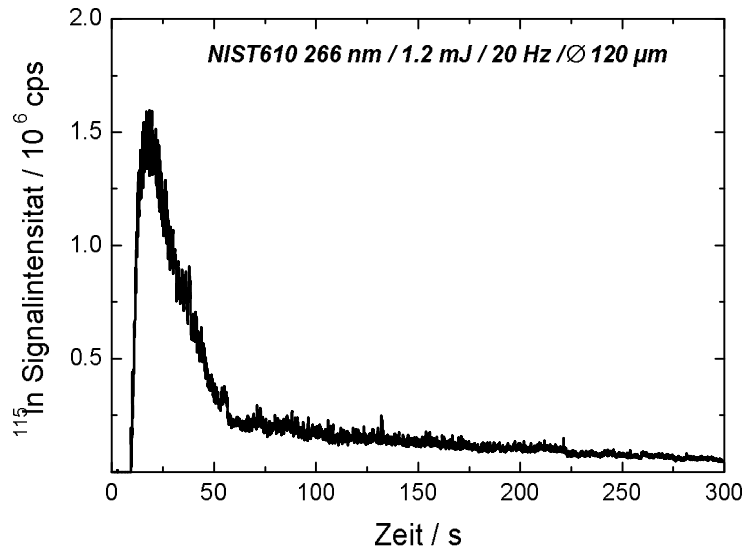
Darin steht  $\tilde{c}(\omega)$  für das Fourier-Image des Konzentrationsprofils  $c(z)$ :

$$\tilde{c}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} c(z) e^{-i\omega z} dz \quad (47)$$

und  $\tilde{I}_0(\omega)$  für das Fourier-Image des  $I_0(z_{\max})$ -Profils:

$$\tilde{I}_0(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} I_0(z_{\max}) e^{-i\omega z_{\max}} dz_{\max} \quad (48)$$

Unter Berücksichtigung der obigen Besonderheiten der Quantifizierungsmethode bei Anwendung von transienten Signalen lassen sich Anforderungen an ideale Standards für die Tiefenprofilanalyse formulieren. Vor allem müssen die Referenzproben ein gleiches Ablationsverhalten (Ablationsrate) wie die untersuchte Probe haben. Die Konzentrationsverteilung des Analyten in den Referenzproben muss dabei gut bekannt sein und sich für verschiedene Standards unterscheiden, damit die Änderung der Ablationsrate und Kraterform in der Tiefe aufgeklärt werden kann. Die beste Lösung stellt die Anwendung von Schichtsystemen mit verschiedener Dicke eines stufenförmigen Konzentrationsprofils (scharfer Übergang zwischen Schicht und Substrat) dar. Damit kann die absolute Ablationsrate direkt bestimmt und gleichzeitig die Tiefenabhängigkeit der Funktion  $\Omega(z_{\max}, z)$  gemäß (46) aufgeklärt werden.



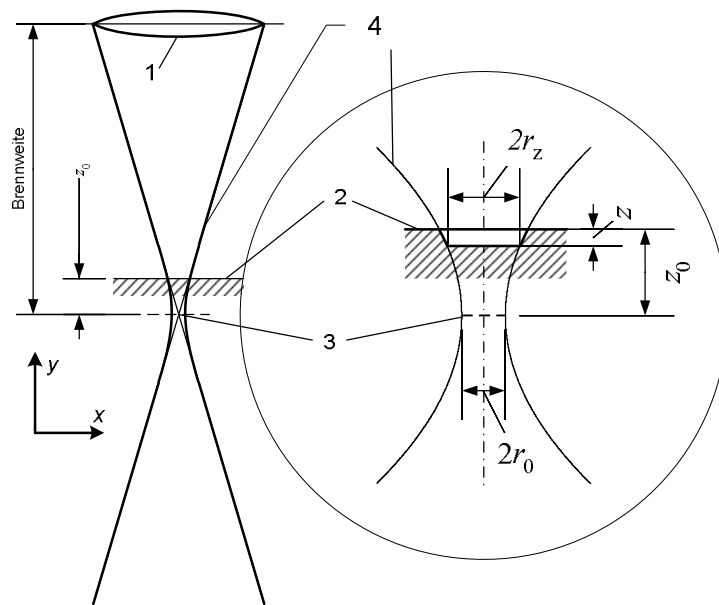
**Abb. 27:** Verlauf des transienten Signals des in der  $z$ -Richtung homogen verteilten Elements bei kontinuierlicher Ablation und Zunahme der Kratertiefe.

Bisher wurde nur das dem Kraterboden nahe Gebiet des Kraters bei Unveränderlichkeit des Strahldurchmessers  $r_0$  betrachtet. Diese Näherung ist allerdings zu grob, um den Signalverlauf bei tiefer Ablation ( $z_{\max} \geq r_0$ ) zu beschreiben, auch wenn das Profil des Laserstrahls eine flache Front hat. Das bei der kontinuierlichen Ablation homogener Proben erhaltene transiente Signal

(Abb. 27) beweist, dass sich die Ablationsbedingungen während der Kraterentwicklung ändern, wobei der Charakter solcher Änderungen matrix-abhängig ist.

Im nächsten Schritt zur Präzisierung des Modells der Bildung des analytischen Signals wird die Geometrie des Längsschnittes des Laserstrahls in Betracht gezogen.

Gemäß der Gesetze der Quasioptik für gaußsche und super-Gaußsche Lichtbündel [LIU et al., 2000; SCHROEDER et al., 1998; LI und SHANNON, 1999; TOKAREV et al., 2000] soll das Profil des Kreuzrisses des Laserstrahls in der Nähe der Fokusposition parabolisch sein (Abb. 28). Infolge gewisser Umstände (z.B. das Bedürfnis, den Kraterdurchmesser innerhalb eines bestimmten Rahmen zu variieren) wird die Verschiebung der Fokusposition des Laserstrahls hinsichtlich der Beobachtungsoptik beim Hersteller des Lasers so eingestellt, dass der Fokus des Laserstrahls bei fokussierter Beobachtungsoptik (das schärfste optische Bild der Probenoberfläche) unter der Probenoberfläche liegt. Diese Verschiebung zwischen der Fokusposition des Lasers und der Beobachtungsoptik bleibt konstant während der Änderung des Abstands zwischen Sammellinse des Lasers und Probenoberfläche.



**Abb. 28:** Schema der Fokussierung des Laserstrahls. 1 – Linse, 2 – Probenoberfläche, 3 – Fokus, 4 – Laserstrahl. Maßstab unterscheidet sich für  $x$ - und  $y$ -Achsen. Vergrößertes Schema entspricht dem Fall der auf der Probenoberfläche fokussierten Beobachtungsoptik.

Die Anpassung der Messdaten für den Durchmesser des auf der Probenoberfläche entstehenden Kraters bei verschiedener Position des Laserfokus hinsichtlich der Probenoberfläche (Abb. 29) erfolgt mittels Parabel-Funktion:

$$d = 2r = d_0 + A_r(z - z_0)^2 \quad (49)$$

Damit lässt sich sowohl die reale Position  $z_0$  des Laserfokus hinsichtlich der Probenoberfläche, als auch den die Schärfe des Strahlprofils bedingten Parameter  $A_r$  bestimmen. Die Größe  $d_0$

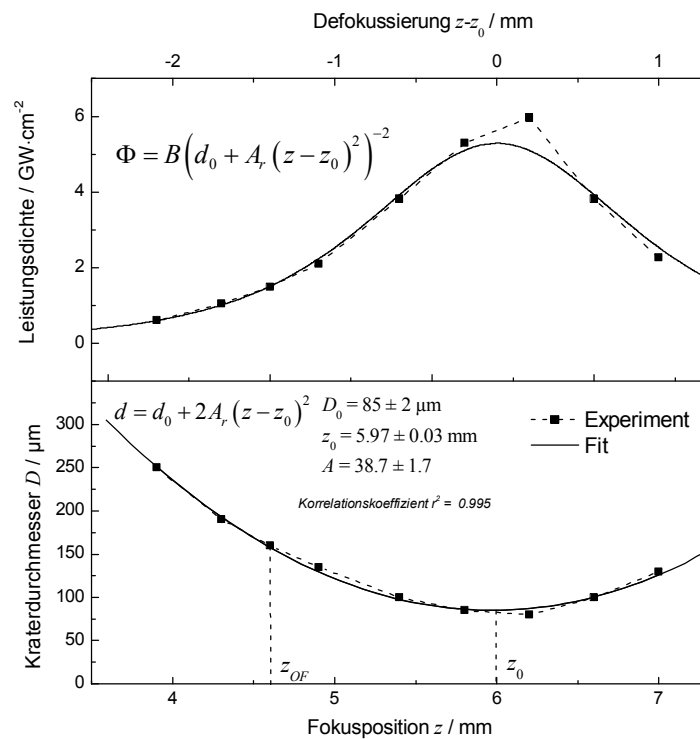


entspricht dem Strahldurchmesser am Oberflächenniveau. Es wurde festgestellt, dass die Fokusposition des vorhandenen Lasers beim schärfsten Bild der Probenoberfläche  $\sim 1.4$  mm unter dem Oberflächenniveau liegt.

Dementsprechend ergibt sich eine Abhängigkeit der Leistungsdichte in der Mitte des Laserflecks von der erreichten Tiefe:

$$\Phi_0(z) = \frac{E}{\tau_{Puls} \Sigma} = \frac{4E}{\tau_{Puls} \pi d^2} = \frac{4E}{\tau_{Puls} \pi (d_0 + A_r (z - z_0)^2)^2} = \Phi_0^{OF} \left( 1 + \frac{A_r}{d_0} (z - z_0)^2 \right)^{-2} \quad (50)$$

Darin steht  $\Phi_0^{OF} = \Phi_0(0)$  für die Leistungsdichte am Oberflächenniveau,  $\tau_{Puls}$  für die Pulsdauer, und  $E$  für die Pulsenergie.

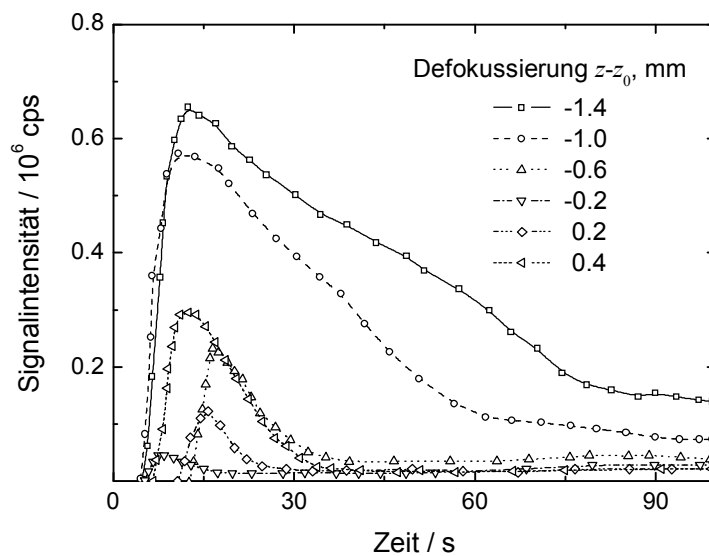


**Abb. 29: Abhängigkeit des Kraterdurchmessers und der Leistungsdichte von der Fokusposition des Laserstrahls hinsichtlich der Probenoberfläche. Das dem Fall der fokussierten Beobachtungsoptik entsprechende Oberflächeniveau wird mit  $z_{OF}$  bezeichnet.**

Die Defokussierung (der Abstand zwischen Position des Laserfokus und Oberflächeniveau an der Normale zur Probenoberfläche) beeinflusst sowohl den absoluten Wert der Signalintensität, als auch den Signalverlauf (Abb. 30) (ähnliche Messergebnisse sind von [FIGG und KAHR, 1997; OHATA et al., 2002] dargestellt). Die Abhängigkeit der Signalintensität von der Defokussierung bei der Rasterablation (Abb. 31), bei der die Effekte der Kratervertiefung keine wesentliche Rolle spielen ( $\Delta z_0 \ll r$ ), zeigt unzweifelhaft, dass die Voraussetzung einer

Kostanz der pro Schuss ablatierten Menge der Probe bei konstanter Pulsenergie  $E = \tau_{Puls} \cdot \Phi \cdot \Sigma$ , aber verschiedenen Werten des Verhältnisses  $\Phi/\Sigma$  für einige Materialtypen (z.B. Silikatgläser) nicht realistisch ist. Ein ähnlicher Effekt wurde für die Ablation mit IR-Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) beobachtet [BECKER und TENZLER, 2001].

Andererseits zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität von dem bei gegebener Defokussierung wirksamen Durchmesser des an der Oberfläche entstehenden Kraters (Abb. 32) die für die Signalbildung entscheidende Rolle der Brennfleckgröße. Der komplizierte Zusammenhang zwischen Signalintensität und Brennfleckgröße lässt sich unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Signalintensität von der Leistungsdichte (Abb. 33) erklären. Die dabei festgestellte Linearität der Beziehung zwischen Signalintensität und Pulswiederholungsrate unter angenommenen Bedingungen zeigt, dass die Transporteffekte dafür nicht verantwortlich sind.



**Abb. 30:** Signalverlauf bei der kontinuierlichen Punktablation einer homogenen Probe (NIST 610) für verschiedene Fokuspositionen des Laserstrahls hinsichtlich der Probenoberfläche (Defokussierung).

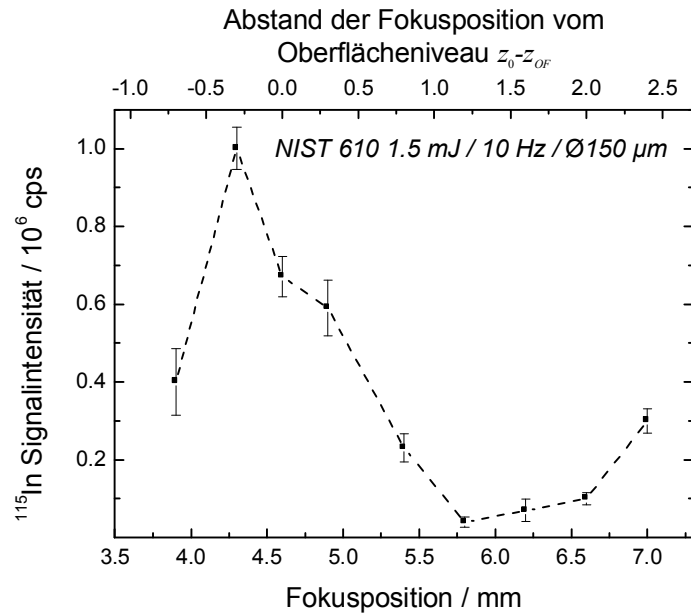


Abb. 31: Einfluss der Fokusposition des Laserstrahls hinsichtlich der Normale zur Probenoberfläche (Defokussierung) auf die Intensität des gemessenen transienten Signals bei Rasterablation (Linienscan). Als Nullpunkt der Skala der Fokusposition wurde dabei die beim vorhandenen Laser maximale erreichbare Höhe der Probenoberfläche hinsichtlich des Objektivs angenommen. Um die Effekte der Vertiefung zu minimieren wurde die Position des Laserstrahls entlang einem Raster an der Probenoberfläche bewegt.

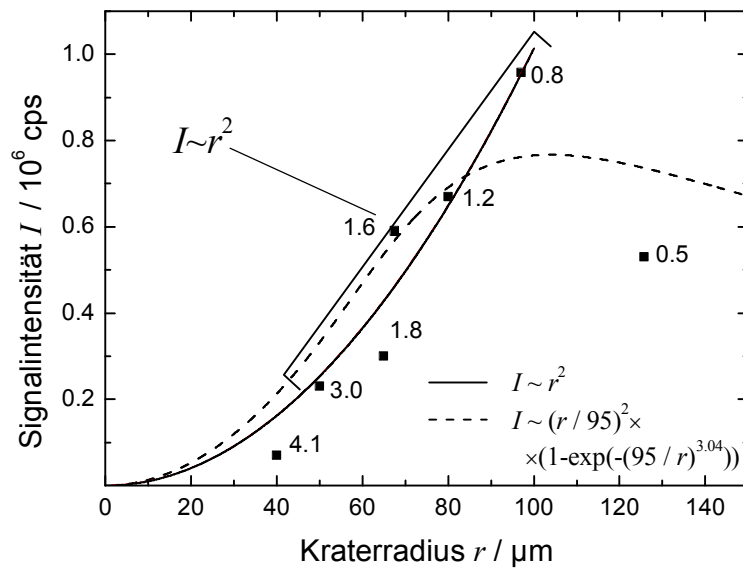


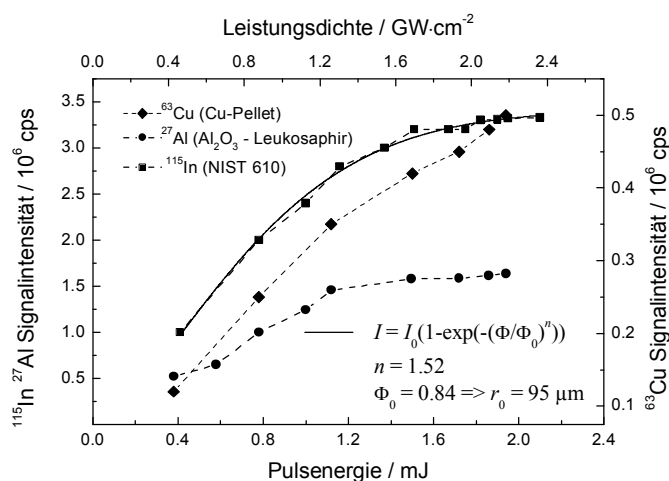
Abb. 32: Abhängigkeit der Signalintensität vom Radius des bei verschiedenen Werten der Defokussierung entstehenden Ablationskrater. Die Strichlinie zeigt die mittels Anpassung der gemessenen  $I(\Phi)$ -Abhängigkeit (Abb. 33) simulierte Kurve. Die Zahlen neben den Messpunkten zeigen die dem Kraterradius entsprechende Leistungsdichte.

Der Wertebereich des Kraterdurchmessers (oder des entsprechenden Moduls der Defokussierung), innerhalb dessen die Signalintensität fast direkt proportional der Brennfleckgröße ist, entspricht dem Plateau auf dem „Intensitäts-Leistungsdichte“-Diagramm. Das bedeutet, dass in diesem Fall die pro Schuss ablatierte Tiefe von der Leistungsdichte kaum abhängig (wenige %) ist. Bei weiterem Zuwachs der Brennfleckgröße bedingt die verringerte Leistungsdichte einen starken Abfall der pro Schuss ablatierten Tiefe, dadurch vermindert sich die Signalintensität. Die Realisierbarkeit der obigen Voraussetzungen wurde experimentell geprüft. Die für die Ablation durch eine Leukosaphir-Schicht von 500 µm Dicke gemessene Durchdringzeit (Abb. 34) ist von der Pulsenergie im Bereich des Plateaus auf der entsprechenden „Signalintensität-Pulsenergie“-Kurve (Abb. 33) kaum abhängig (wenige % Unterschied).

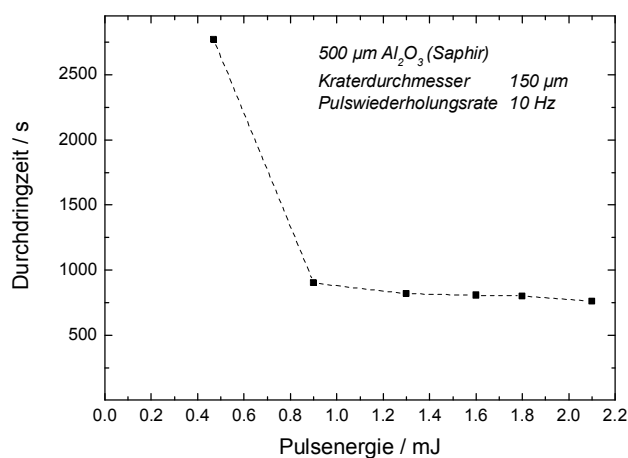
Die Kenntnis der Beziehung  $I(\Phi)$  sollte den Verlauf der  $I(r)$ -Kurve durch die Simulation wiedergeben (Abb. 32, Strichlinie). Das Maximum auf der simulierten Kurve stimmt gut mit den experimentellen Daten überein, allerdings ist der Verlauf der experimentellen Kurve deutlich schärfer als der simulierte. Die Abweichung lässt sich durch die mit der Aerosolbildung verbundenen Effekten beschreiben.

Für Metalle trägt der Zusammenhang zwischen Leistungsdichte und Signalintensität innerhalb des verwendeten Bereiches der Bestrahlungsstärke [HORN et al., 2001] wiederum linearen Charakter. Die Energie der Laserstrahlung wird bei der Ablation von Metallen hauptsächlich von Leitungselektronen absorbiert, was die Abhängigkeit der Erwärmungstiefe von der Pulsenergie verursacht. Bei der Ablation von Gläsern und Keramiken wird die Geschwindigkeit der Erwärmungswelle deutlich kleiner als in Metallen. Dies lässt sich mit Unterschieden im Mechanismen der Energiekopplung und Verteilung erklären. Bei hoher Leistungsdichte oder geringer Wärmeleitfähigkeit der Probe ist die Erwärmungstiefe von der Entstehung der Schockwellen abhängig [GUSKOV, 2000]. Dies bedingt eine Sättigung der pro Schuss ablatierten Tiefe (Abb. 34), weil die Geschwindigkeit der Schockwelle im verwendeten Gasmedium von der Leistungsdichte unabhängig ist [Ibid.]. Der Bruchpunkt der in Abb. 34 gezeigten Abhängigkeit stimmt mit dem Anfang des Plateaus der entsprechenden Kurve in Abb. 33 überein.

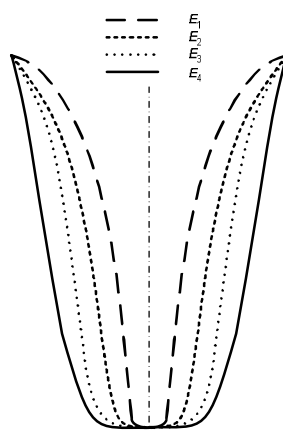
Ausgehend von obigen Erwägungen kann man den Zuwachs der Signalintensität aufgrund höher Leistungsdichte bei der Ablation aus tiefem Krater (Abb. 35) als Abweichung der wahren von der theoretischen Kraterform gemäß Gleichung (49) auslegen. Als Bestätigung dieser Voraussetzung lassen sich die realen Profile des für verschiedene Werte der Leistungsdichte erhaltenen Kraters [MANK und MASON, 1999] anführen. Die Umverteilung der absorbierten Energie der Laserstrahlung in der horizontalen Ebene wird als Grund der Verbreiterung des Ablationskraters hinsichtlich des theoretischen Profils vermutet.



**Abb. 33: Abhängigkeit der Signalintensität von der Pulsenergie bei der Rasterablation homogener Proben verschiedener Materialtypen. Pulswiederholungsrate 4 Hz, Kraterdurchmesser 160  $\mu\text{m}$ , Defokussierung 1.4 mm.**



**Abb. 34: Abhängigkeit der Durchdringzeit der 0.5 mm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte von der Pulsenergie.**



**Abb. 35: Zusammenhang zwischen der Form des Kraterprofils und der Pulsenergie. Die Werte der Energie sind folgendermaßen angeordnet:  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ . Der theoretische Verlauf entspricht dem Wert  $E_3$ .**

Die dargelegte Behandlung kann als eine mögliche Erklärung der bei der Ablation aus tiefem Krater entstehenden Fraktionierungseffekte dienen [BORISOV et al., 2000; EGGINS et al., 1998a; FIGG und KAHR, 1997; LIU et al., 2000; MANK und MASON, 1999]. Das in [MANK und MASON, 1999] dargestellte Tiefenprofil des Fraktionierungsindex entspricht dem theoretischen Tiefenverlauf der Leistungsdichte. Seinerseits stimmt dies mit den Erkenntnissen über den Zusammenhang zwischen Fraktionierungsindex und Leistungsdichte von [BORISOV et al., 2000] überein.

Die reale Form des transienten Signals ist sogar bei der Ablation einer homogenen Probe kompliziert (Abb. 27). Damit die experimentellen Daten korrekt interpretiert werden können, wird dafür ein Modell der Bildung des transienten Signals vorgeschlagen. Das Modell besteht aus einigen Voraussetzungen hinsichtlich der Entwicklung des Kraterprofils, der Änderung der Leistungsdichte und der Ablationsrate. Das Profil des entstehenden Ablationskraters wird nach (49) folgendermaßen beschrieben:

$$r_0 = r_0(z_{\max}) = r_0^{OF} \left( 1 + \frac{A_r}{2r_0^{OF}} (z_{\max} - z_0)^2 \right) \varpi(z_{\max}) \quad (51)$$

Die Funktion  $\varpi(z_{\max})$  wird als die Abweichung des wahren Kraterradius vom theoretischen definiert und kann durch die Anpassung des wahren Längsschnitts der Ablationskrater erhalten werden.  $r_0^{OF} = r_0(0)$  steht für den Kraterradius am Oberflächenniveau.

Unter Berücksichtigung der Strahlgeometrie (50) und der Absorption der Laserstrahlung im laserinduzierten Plasma mit stationärer Konzentration der Absorptionszentren innerhalb des Kratertraumes ergibt sich die Funktion (38)

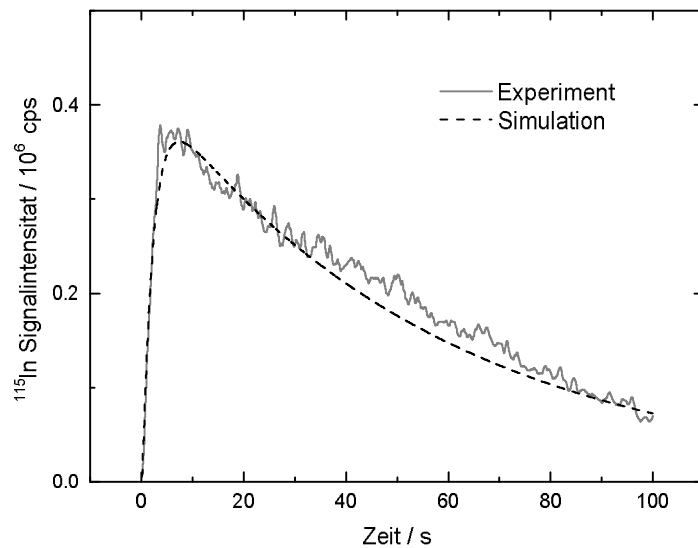
$$K(z_{\max}, z) = K_0^\Phi \Phi_0 e^{-\alpha z_{\max}} \left( 1 + \frac{A}{2r_0^{OF}} (z_{\max} - z_0)^2 \right)^{-2} \xi(\Phi(z_{\max}, z)) \quad (52)$$

Die Annäherung der exponentiellen Absorption im laserinduzierten Plasma ist zweifellos sehr grob, nichtsdestoweniger wird diese Annäherung auch in einigen bekannten Ablationsmodellen angenommen [BULGAKOV und BULGAKOVA, 1999].

Die Abhängigkeit  $z_{\max}(t)$  lässt sich durch die Abmessung der Kratertiefe nach verschiedener Anzahl an Ablationsschüssen experimentell bestimmen.

Die Form des transienten Signals bei kontinuierlicher Ablation einer homogenen Probe (NIST 610 Standard) ergibt sich für bestimmte experimentelle Bedingungen (Leistungsdichte vom schmalen Wertebereich) unter der Annahme einer pro Schuss konstanten ablatierten Tiefe ( $z_{\max} = K_0^\Phi \Phi_0 f t$ ) und der Äquivalenz von „realer“ und theoretischer ( $\varpi(z_{\max})=1$ ) Kraterform (Abb. 36). Je nach den Eigenschaften der Probenoberfläche (Rauigkeit, Oxidationsgrad usw.) soll die Existenz einer oberflächenahen Schicht (wenige  $\mu\text{m}$ ) mit einer merklich höheren (bis zu

100%) pro Schuss ablatierten Tiefe berücksichtigt werden. Dies wird durch die Korrektur der Abhängigkeit  $z_{\max}(t)$  realisiert.



**Abb. 36: Simulation des transienten Signals bei der tiefen Ablation des NIST 610 Glases. Die experimentelle Kurve wurde unter folgenden Ablationsbedingungen erhalten: Pulsenergie 1.5 mJ, Kraterdurchmesser 150 µm, Pulswiederholungsrate 10 Hz, Defokussierung -1.0 mm.**

Allerdings sind in anderen Fälle Kenntnisse der  $\varpi(z_{\max})$ -Abhängigkeit und von  $z_{\max}(t)$  erforderlich. Als Beispiel des komplizierten Verhaltens des Signalverlaufs wird das Tiefenprofil des  $^{27}\text{Al}$ -Signals bei der Ablation einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte (Leukosaphir) angeführt (Abb. 37). Die Probe ist transparent im sichtbaren Spektralgebiet und homogen. Das Maximum der Signalintensität steht deshalb in keinem Zusammenhang mit der Änderung der Elementkonzentration. Infolge der Unabhängigkeit der Durchdringzeit von der Pulsenergie (Abb. 34) für den gegebenen Energiebereich wird eine pro Schuss konstante (oder schwach variierte) ablatierte Tiefe vermutet. Aus diesem Grund ist die Annahme eines Materialabtrags von den Kraterwänden als Erklärung der Steigerung des Signals glaubwürdig. Der Mechanismus des Abtrags von den Kraterwänden ist nicht völlig klar, so kann aber beispielsweise ein zusätzliches Sputtern in der Kratertiefe wegen der Anregung des verwendeten Gases als Hypothese angenommen werden. Eine Aufzeichnung eines Restsignals für das Element der durchgebrannten Schicht nach dem Anfang der Ablation der folgenden Schicht lässt sich entweder als Beitrag des Materialabtrags von den Kraterwänden oder als Redepositionierung/Reablations-Gleichgewicht interpretieren. Für die Entscheidung, welcher Prozess entscheidend für die Entstehung des Restsignals ist, erfordert jedoch weitere Untersuchungen.

Das dargelegte Modell der Kraterentwicklung lässt sich modifizieren, um die Effekte der Änderung der Ablationsrate während der Kraterentwicklung zu berücksichtigen [GUIZARD et

al., 2002]. Die Abhängigkeit der Ablationsrate von der Kratertiefe soll dafür experimentell ermittelt werden.

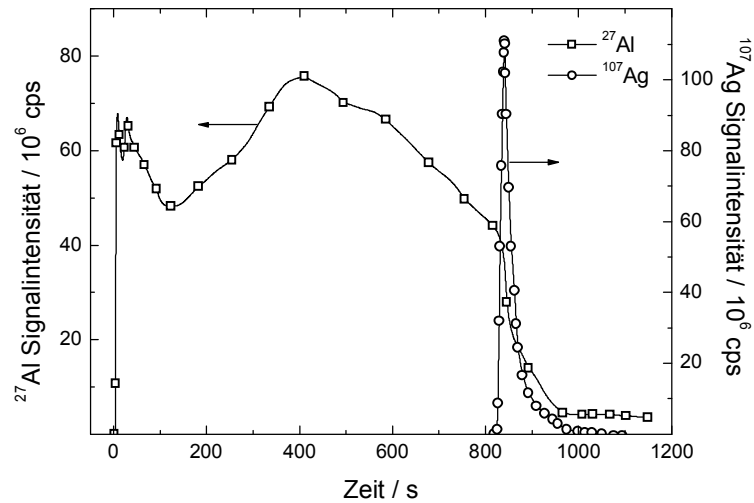


Abb. 37: Verläufe der  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{107}\text{Ag}$ - Signale bei der Tiefenprofilanalyse der mittels Silberamalgam angeklebten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte (Leukosaphir). Die Dicke der Platte betrug 0.5 mm. Folgende Laserparameter wurde eingestellt: Pulsenergie 1.2 mJ, Pulswiederholungsrate 10 Hz, Kraterdurchmesser an der Oberfläche 160  $\mu\text{m}$ , Defokussierung 1.4 mm.

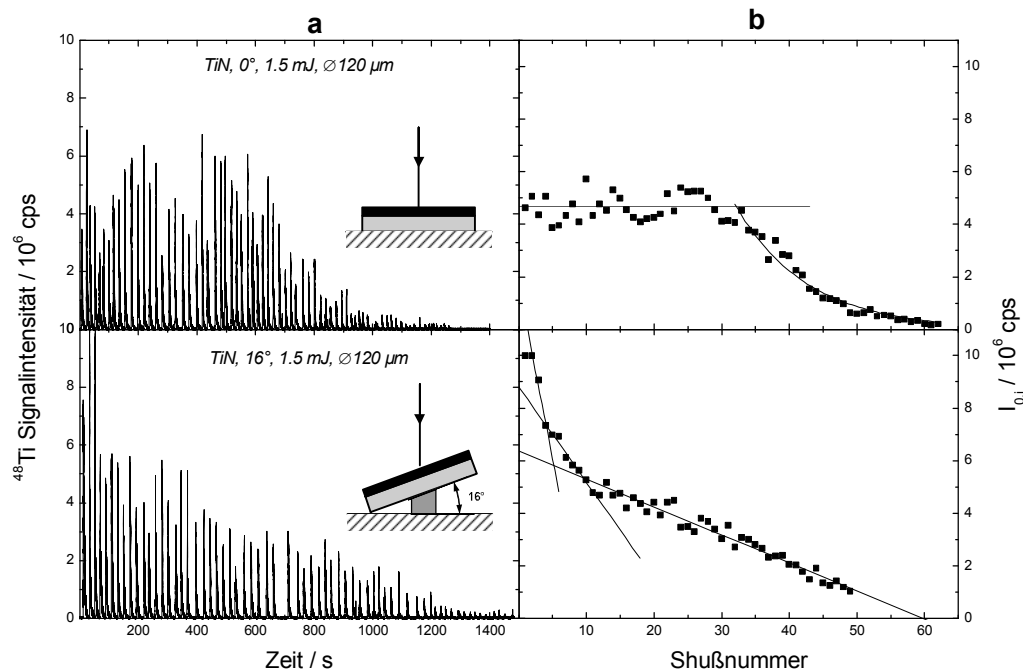


Abb. 38 Einfluss der Probenorientierung bezüglich des senkrecht einfallenden Laserstrahls auf das Profil des extensiven  $I_0$ -Parameters der Einzelschussfunktion (21). Schichtdicke 3,1  $\mu\text{m}$ .



Bisher wurde angenommen, dass die Achse des Laserstrahls parallel zur Normale zur Probenoberfläche orientiert ist. Damit die Empfindlichkeit der Messergebnisse bezüglich der Probenorientierung bestimmt werden kann, wurde die Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht auf Stahlsubstrat unter verschiedenen Winkeln der Probenoberfläche hinsichtlich der Achse des Laserstrahls durchgeführt. Dabei war der Zeitabstand zwischen den aufeinander folgenden Laserpulsen ausreichend, um den gesamten Verlauf jeder Einzelschussantwort zu messen (Abb. 38). Danach wurden die Werte des  $I_0$ -Parameters durch die Anpassung der Einzelschussantwort mittels (21) für jeden Laserschuss berechnet. Das bei der Analyse schräg-orientierter Proben erhaltene Profil des  $I_0$ -Parameters unterscheidet sich stark von dem senkrecht-orientierter Proben. Es enthält kein charakteristisches Plateau „stationärer“ Ablation des Schichtmaterials mit konstanter Ablationsrate (bis zum Anfang der Substratablation). Der Unterschied zwischen den gesamten ablatierten Massen (integrale Werte für 50 Schüsse) beträgt dabei in den beiden betrachteten Fällen weniger als 3%. Die Erklärung dieses Effekts erfordert weitere Untersuchungen. Vermutlich ändert sich der richtungsabhängige Reflexionsfaktor infolge der Modifizierung der Oberfläche bei der Ablation schräg-orientierter Probe, zusätzlich kann sich die Form des entstehenden Kraters in diesem Fall von der bei der Ablation entlang der Normale entstehenden Form unterscheiden. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Vernachlässigung der Probenorientierung zu einem systematischen Fehler führen kann. Das kann sich bei der Analyse von Objekten mit komplizierter geometrischer Form als kritisch erweisen.

#### 3.4.4. Einfluss des Transportsystems auf die räumliche Auflösung.

##### Anwendung des Behandlungsalgorithmus auf Modellproben

Wie es schon im obigen Abschnitt gezeigt wurde, führt das endliche Volumen des Transportsystems zur Dispersion der Konzentration des während der Ablation entstehenden Aerosols innerhalb der Ablationszelle und den Gasschläuchen und dadurch gemeinsam mit den Effekten der Kraterentwicklung zur Abflachung des Profils des transienten Signals. Daneben beeinflusst der Transportprozess nicht nur den Signalverlauf, sondern auch die anderen intensiven Parameter des transienten Signals, vor allem die Signalschwankung [DOWSETT, 1997]. Seinerseits bedingt das Signal/Rausch-Verhältnis die Genauigkeit der Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils bei der Lösung des inversen Problems (25). Deshalb wird diejenige Optimierung der Parameter des Transportsystems (Volumen der Ablationszelle, Flussrate des Trägergases) für die räumlich aufgelöste Analyse bevorzugt, die zu möglichst hohem Signal/Rausch-Verhältnis führt, ungeachtet der durch die Anwendung der mathematischen Behandlung vermeidbaren Abflachung des Signalprofils. Damit sich die

Qualität des Signals auch bei der Anwendung der Ablationszelle mit kleinem Volumen erhält, ist die Optimierung der Aerodynamik des Stromes des Trägergases innerhalb der Ablationszelle wahrscheinlich angebracht.

Der Beitrag der Transportphänomene zur Signalabflachung hängt nicht nur von extensiven Parametern des Transportsystems (Volumen, Flussrate), sondern auch vom Aufbau der Ablationszelle ab (einschließlich der Anzahl der Einlass- und Auslasskanäle und ihrer Anordnung hinsichtlich der Probenoberfläche sowie dem Durchmesser der Kanäle), die den im Ausdruck der Einzelschussfunktion (21) verwendeten Wert des effektiven Zellvolumens bedingt [BLEINER und GÜNTHER, 2001]. Zudem ist die Rolle der Transporteffekte um so größer, je höher die Geschwindigkeit des Scan-Schrittes ist.

#### 3.4.4.1 *Lateral aufgelöste Analyse*

Um die Unterschiede zwischen dem wahren Konzentrationsprofil, dem Profil des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion und der messbaren Signalintensität zu demonstrieren, wurde die Simulation des transienten Signals beim lateralen Scanning für „ideale“ Proben mit verschiedenen angegebenen Konzentrationsprofilen gemäß (22) und (35) durchgeführt (Abb. 39). Die Parameter der Einzelschussfunktion wurden aus experimentellen Daten berechnet. Die Abbildung zeigt infolge von Transportdispersion und der endlichen Größe des Laserfleckes eine starke Abweichung des simulierten Signals vom angegebenen Konzentrationsprofil. Dabei beeinflusst die Richtung der Translation des Laserstrahls hinsichtlich der des Gradienten des Konzentrationsprofils den Verlauf des transienten Signals. Der Unterschied ist besonders groß, wenn der Strahl sich in Gegenrichtung hinsichtlich des Gradienten bewegt.

Der für den Fall des Rechtecksprungs des Konzentrationsprofils simulierte Verlauf des transienten Signals gibt die Form des experimentell erhaltenen Signals (Abb. 40) befriedigend wieder.

Die in Abb. 40 gezeigte Form der transienten Signale ist im Vergleich mit dem wahren Konzentrationsprofil nicht nur abgeflacht, sondern total gestört und asymmetrisch hinsichtlich des Mittelpunktes des Cu-Patterns. Das berechnete Profil des  $I_0$ -Parameters hat bereits mehr oder weniger symmetrische Form für beide Elemente. Wegen der starken Schwankung des transienten Signals ist die erreichbare Genauigkeit der Wiederherstellung des  $I_0$ -Parameters dabei unzureichend. Dies kann als Erklärung für den Misserfolg bei der weiteren Zerlegung des erhaltenen  $I_0$ -Profils dienen, die notwendig ist, um die Form des wahren Konzentrationsprofils zu erhalten (Abb. 41). Außerdem ist die Optimierung des numerischen Algorithmus der Lösung (35) unbedingt notwendig.

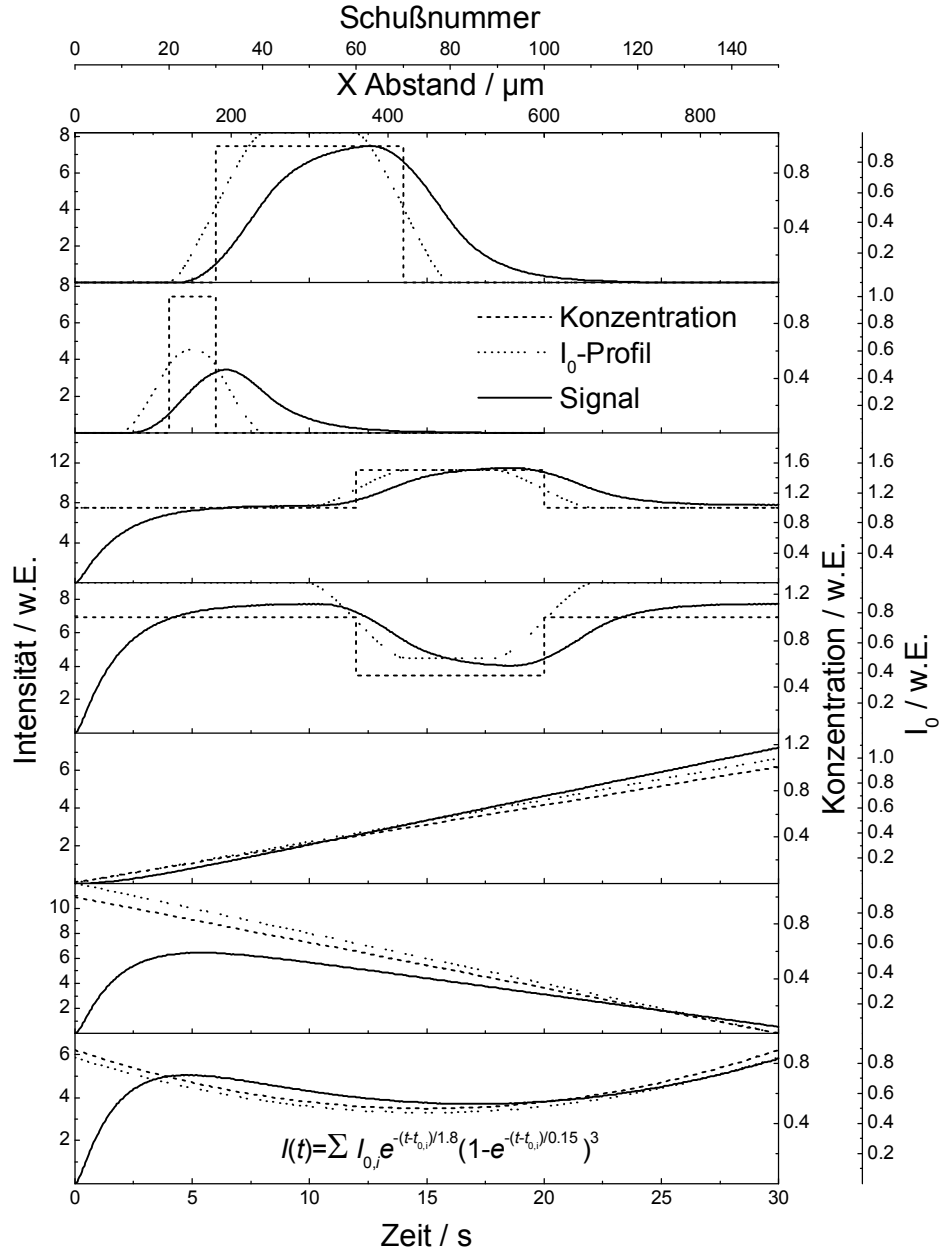


Abb. 39: Simulation des transienten Signalverlaufes für verschiedene gegebene Konzentrationsprofile gemäß (22) und (35). Folgende Parameter des Lasers wurde für die Simulation eingesetzt: Kraterdurchmesser  $120\ \mu\text{m}$ , laterale Geschwindigkeit  $30\ \mu\text{m/s}$ , Pulswiederholungsrate  $4\ \text{Hz}$ . Parameter der Einzelschussfunktion:  $t_1 = 2\ \text{s}$ ,  $t_2 = 0.2\ \text{s}$ ,  $p = 3$ .

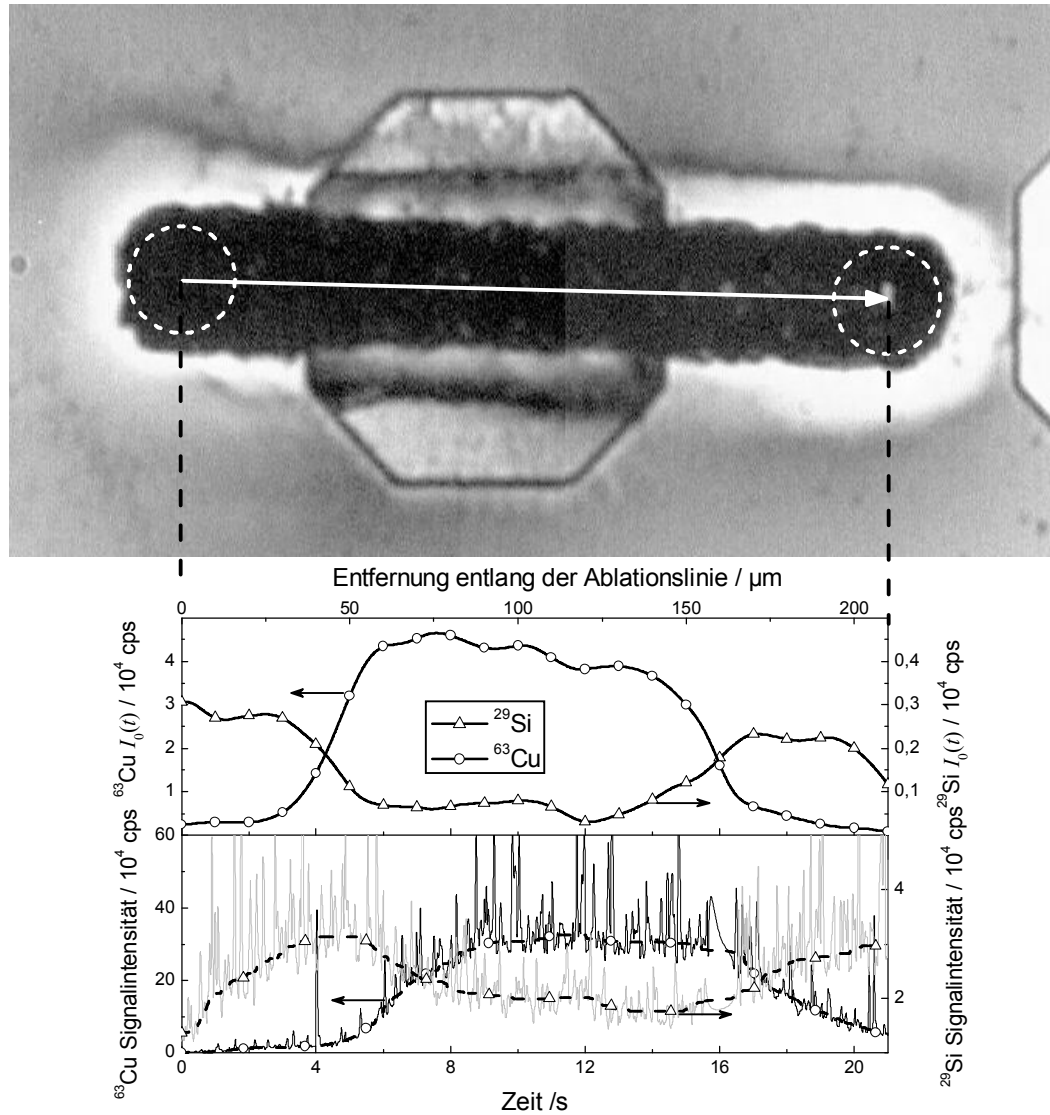
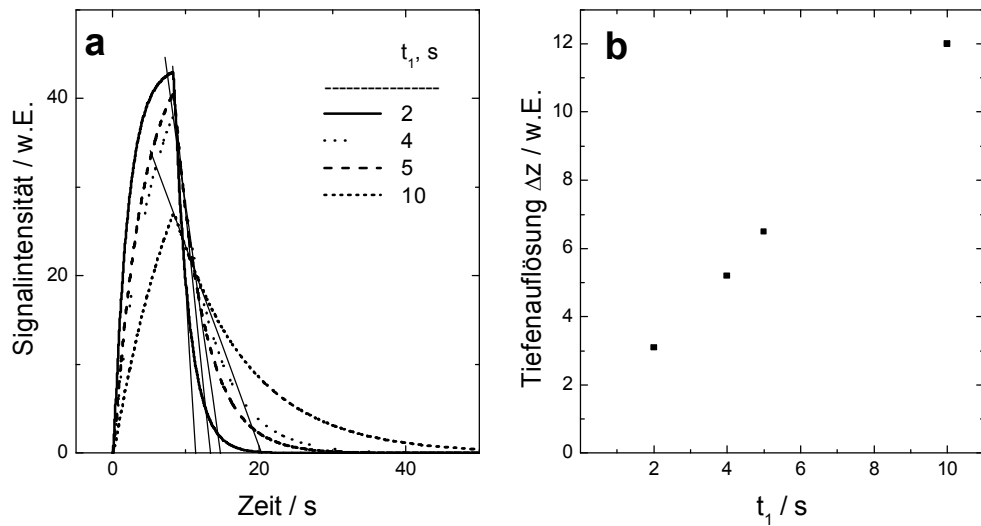
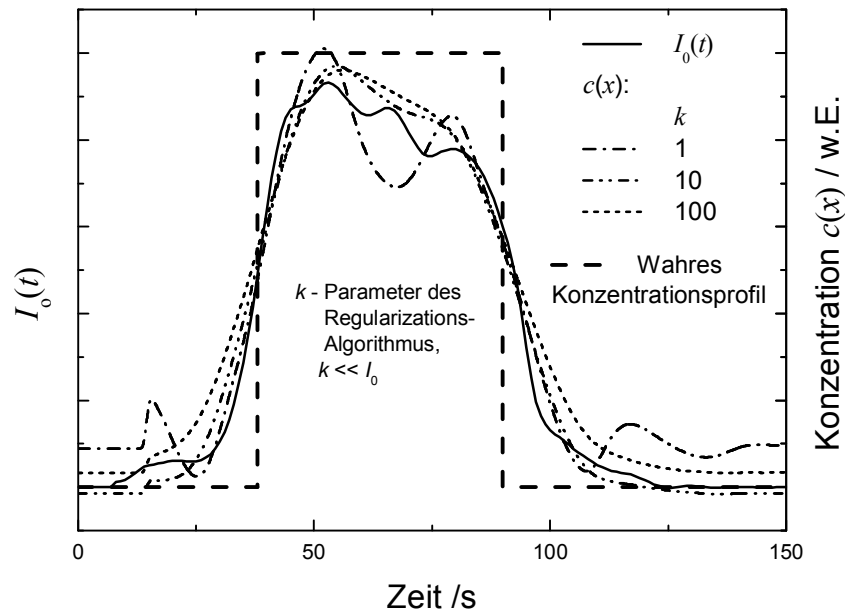


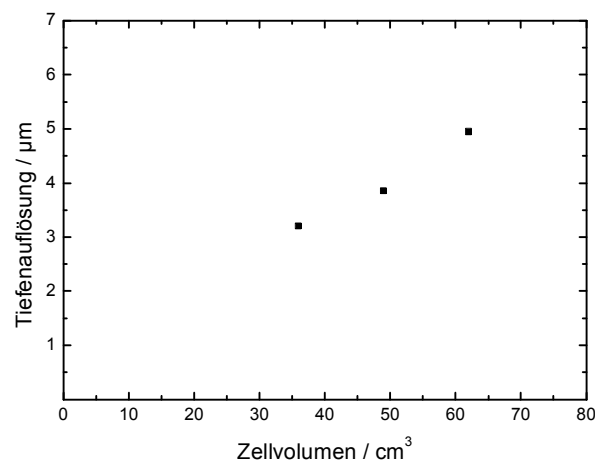
Abb. 40: Laterale Profile der gemessenen Signalintensität und des berechneten  $I_0$ -Profils eines Cu-Patterns (0.5 mm dick) auf einem Si-Substrat. Pulsenergie 0.3 mJ, Pulswiederholungsrate 2 Hz, Kraterdurchmesser 40  $\mu\text{m}$ , laterale Geschwindigkeit 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .



## 3.4.4.2 Tiefenprofilanalyse

Das Signal des Schichtelements bei der kontinuierlichen<sup>3</sup> Ablation eines Schichtsystems mit scharfem Übergang zwischen Schicht und Substrat wurde für verschiedenen Werte des  $t_1$ -Parameters in Annäherung an das stufenförmige Profil des  $I_0$ -Parameters (Annäherung der zylindrischen Kraterform) mittels (22) simuliert (Abb. 42). Die Beziehung zwischen der Schichtdicke und der pro Schuss ablatierten Tiefe wurde so angenommen, dass etwa 100 Schüsse für die komplette Entfernung der Schicht notwendig sind. Die Größe des  $I_0$  wurde so festgesetzt, dass die Fläche unter der Einzelschusskurve dabei konstant bleibt ( $I_0 \times t_1 \approx \text{Const}$ ). Die Tiefenauflösung wurde für die simulierten Signale durch die Tangenten-Methode (7) berechnet. Die direkte Proportionalität der berechneten Tiefenauflösung zum Parameter  $t_1$  stimmt mit dem experimentell festgestellten Zusammenhang zwischen Tiefenauflösung und Zellvolumen (Abb. 43) unter Berücksichtigung von Gleichung (17) überein.

Eine Abtrennung des Beitrags der Transporteffekte über die Anwendung der  $I_0(t)$ -Abhängigkeit als analytisches Signal führt in solchem Fall zur 2fach verbesserten Tiefenauflösung (Abb. 44). Die Beziehung zwischen Orts- und Zeitkoordinaten ist unter den gegebenen Bedingungen (flacher Ablationskrater, konstante Ablationsrate) linear.



**Abb. 43: Einfluss des Volumens der Ablationszelle auf die nach dem gemessenen Signal berechnete Tiefenauflösung.**

Allerdings ist ein solcher Zusammenhang zwischen dem tatsächlichen Zellvolumen und der Tiefenauflösung nicht in allen Fälle so deutlich (Abb. 45). Als mögliche Erklärung lässt sich

<sup>3</sup> Der Begriff "kontinuierlich" bedeutet im gegebenen Fall die Ablation mit wiederholten Laserpulsen, dabei ist die Pulswiederholungsrate konstant.

entweder die Dominanz von Effekten der Kraterentwicklung bei geringer Ablationsrate und/oder kleine Unterschiede der effektiven Volumina anführen.

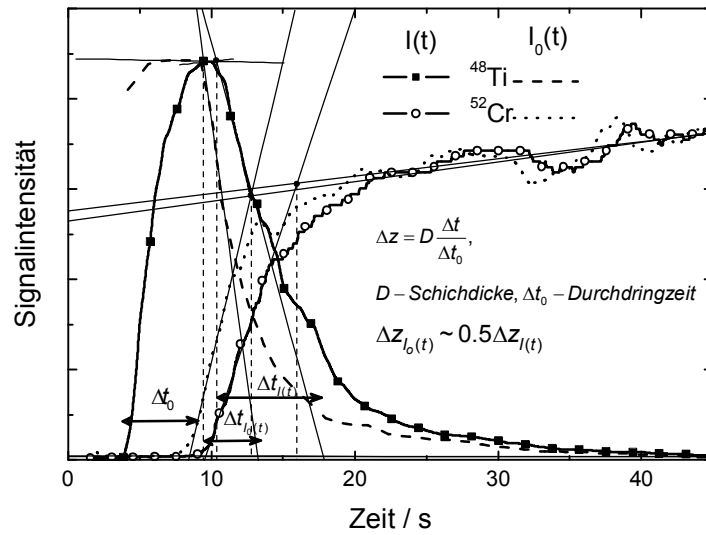


Abb. 44: Verbesserung der Tiefenauflösung  $\Delta z$  durch die Anwendung des aus transienten Messdaten wiederhergestellten Profils des extensiven Parameters  $I_0(t)$  der Einzelschussfunktion (21) als analytisches Signal bei der Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht von  $3.1 \mu\text{m}$  Dicke.

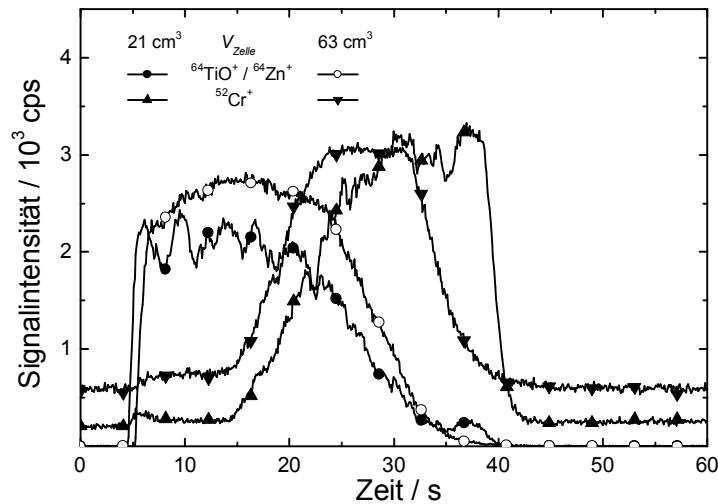


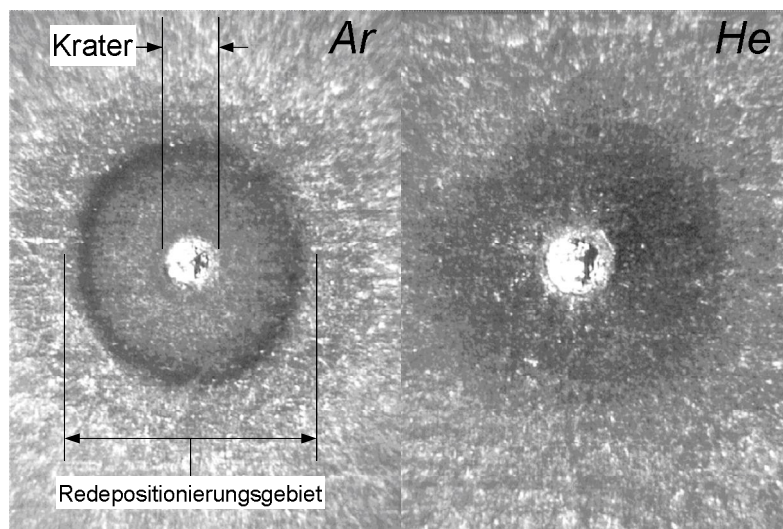
Abb. 45: Vergleich der transienten Signale bei der Ablation einer  $3.4 \mu\text{m}$ -TiN-Schicht in zwei verschiedenen Ablationszellen [BLEINER et al., 2000b] mittels mit  $193 \text{ nm}$ -Excimer-Laser.

#### 3.4.4.3 Einfluss des Gasmediums auf die räumliche Auflösung

Die Vorteile des Einsatzes von Helium als Trägergas bei der Analyse mittels LA-ICP-MS sind bereits gut bekannt [EGGINS et al., 1998a; GÜNTHER und HEINRICH, 1999], am

wichtigsten ist dabei die merklich erhöhte Empfindlichkeit durch eine höheren Effektivität des Transports des entstehenden laserinduzierten Aerosols in Helium im Vergleich zu Argon. Der Grund dieses Effekts ist bisher nicht völlig klar, als vorrangige Ursache der zunehmenden Transporteffektivität lässt sich die Steigerung des Anteils kleiner Partikel im Aerosols vermuten [CALLIES et al., 1998]. Der Mechanismus des Einflusses des Ablationsmediums auf die Verteilung der Partikelgröße kann man durch die Konkurrenz der Keimbildungs- und Keimwachstumsprozesse bei der Kondensierung des ablatierten Materials in der Wolke des laserinduzierten Plasmas über dem Ort der Ablation erklären [HORN und GÜNTHER, 2003]. Deutlich größere Wärmeleitfähigkeit des Heliums führt zu einer effektiveren Kühlung des ablatierten Materials, demgemäß wird die Bildung neuer Keime bevorzugt im Vergleich zum Wachstum der bereits vorhandenen. Verringerte Wellenlänge (193 statt 266 nm) des Lasers führt zu einer kleineren Eindringtiefe der Strahlung und dadurch zu einer höheren Temperatur des laserinduzierten Plasmas, weshalb die Rolle der Abkühlung des Plasmas bei der Bildung der Aerosolpartikel zunimmt.

Die Änderung der Verteilung der Partikelgrößen beeinflusst auch die Redepositionierungsrate des ablatierten Materials, die für Helium merklich geringer als für Argon ist (Abb. 46). Je größer die Partikel sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Redepositionierung für diese Partikel. Dabei ist der Unterschied zwischen Ar und He bei Wärmeleitfähigkeit entscheidend. Außerdem verändert sich die Winkelverteilung der Partikelejektion [LEACH und HIFTJE, 2002] in Abhängigkeit von der Atommasse des verwendeten Gases.



**Abb. 46:** Vergleich zwischen den Größen der Flecken des redeponierten Materials nach 1 min Ablation einer TiN-Schicht in Ar und He. Pulswiederholungsrate 5 Hz, Pulsenergie 1.3 mJ, Kraterdurchmesser ~100 µm.

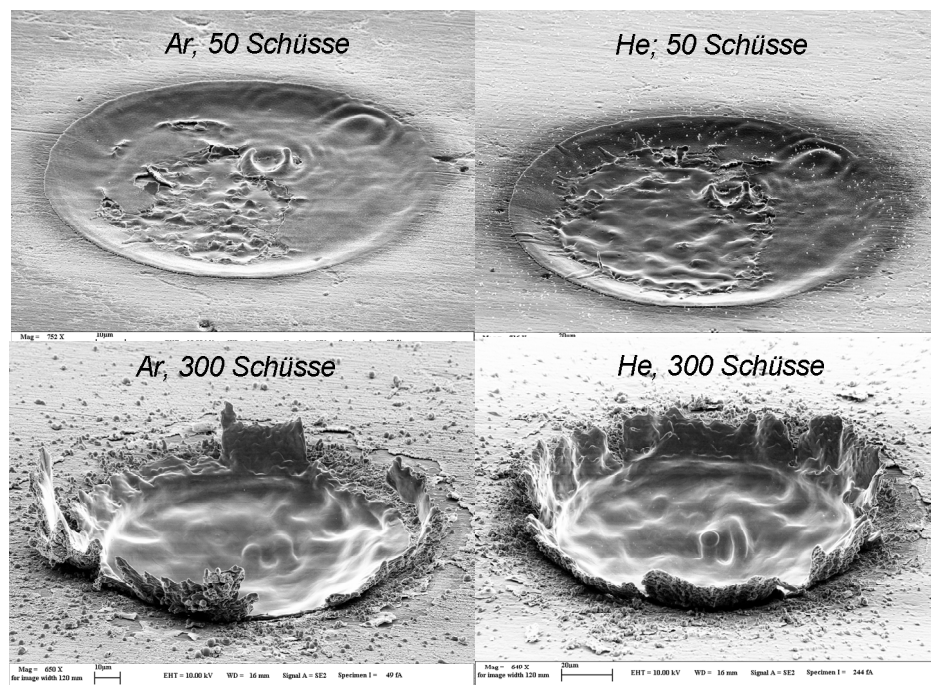


Wie bereits bei der Betrachtung der Aspekte der lateral aufgelösten Analyse erwähnt wurde, spielt die Redepositionierung des ablatierten Materials eine besondere Rolle bei der lateralen Profilierung, sie beschränkt die erreichbare laterale Auflösung. Infolgedessen scheint der Einsatz des Heliums bei der lateral aufgelösten Analyse mittels Scanning LA-ICP-MS besonders vielversprechend.

Andere wichtige Parameter sowie die von ihnen abhängigen Größen sind für beide Gase in Tabelle 5 erwähnt. Das merklich höhere Ionisationspotential des Heliums bedingt die Notwendigkeit, einen zusätzlichen Ar-Gasstrom nach der Ablationszelle für die effektive Anregung des ablatierten Materials in der Plasmafackel einzuleiten. Das Mischungsverhältnis der Gase lässt sich durch Optimierung auf maximale Empfindlichkeit bestimmen.

Parameter	Ar	He	Beeinflusst
Atommasse	40	4	Transporteffektivität, Partikelgröße
Viskosität, $10^{-4}$ Pa·s	0.23	0.20	Transporteffektivität
Wärmeleitfähigkeit, W/(m·K)	0.018	0.150	Probenerwärmung, Partikelgröße
Ionisationspotential, eV	15.8	24.6	Anregung in Plasma

**Tabelle 5: Wichtige Parameter des Gasmediums und ihr Einfluss auf die bei der Analyse signifikanten Prozesse und Größen.**

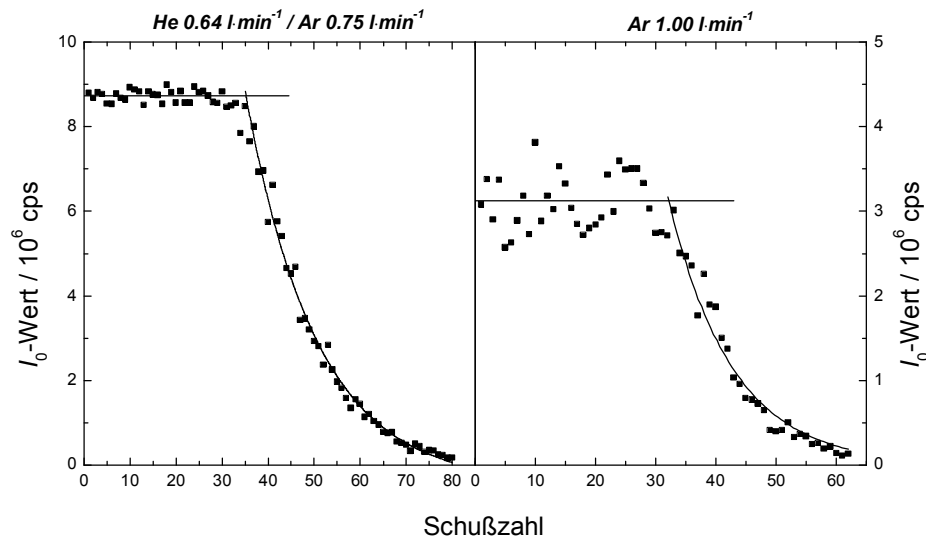


**Abb. 47: SEM-Bilder des nach der Ablation mit verschiedener Anzahl Schüsse entstehenden Ablationskraters im Ar- und He-Gasmedium.**

Vom Standpunkt der räumlich aufgelösten Analyse sind neben der erhöhten Empfindlichkeit auch andere Unterschiede zwischen den Ablationsprozessen in Ar und He wichtig, da sie nicht nur für die Signalintensität, sondern auch für den Signalverlauf

entscheidend sind. Dazu gehören die Form des entstehenden Kraters, die Verteilung der Partikelgrößen im laserinduzierten Aerosol und die Dispersion des Aerosols während des Transports.

Bezüglich der Kraterform zeigt die Ablation in Helium kaum Unterschied mit der in Argon außer der Bildung des Kraterrandes aus redepositioniertem Material (Abb. 47). Die steileren Wände am Kraterrand („chimney“) entstehen aus erstarrtem aufgeschmolzenem Probenmaterial unter dem von Schockwellen verursachten hydrodynamischem Druck („liquid splashing“).

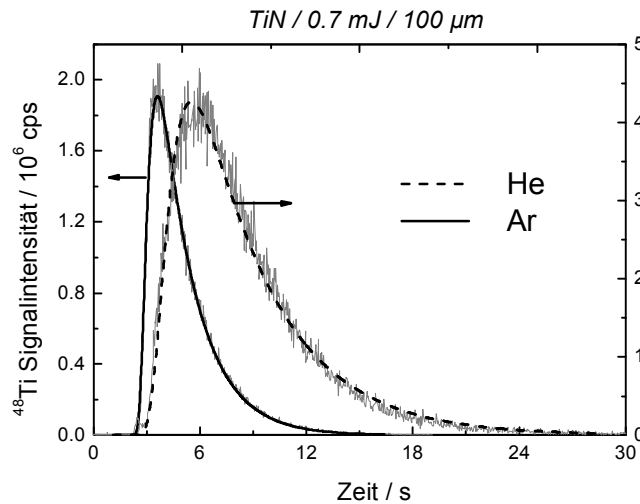


**Abb. 48: Profil des extensiven Parameters  $I_0$  der Einzelschussfunktion (21) für das Schichtelement bei der Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht. Das Intervall zwischen den aufeinander folgenden Schüssen wurde hinreichend groß gewählt, um eine Überlappung der Einzelschussantworten zu vermeiden.**

Die Kurzzeitschwankungen (im Bereich von 0.01-0.5 s) des transienten Signals sind bei der Ablation in Helium von gleicher Größenordnung wie die in Argon (Abb. 49). Im mittleren Zeitbereich (0.5-5 s) scheint das Signal bei der Ablation in Helium wegen der zunehmenden „Schuss-zu-Schuss“-Reproduzierbarkeit der Einzelschussantwort (Abb. 48) etwas stabiler als das in Argon zu sein.

Die Dispersion des Aerosols ergibt sich aus dem intensiven Parameter der Einzelschussfunktion ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $p$ ). Der Vergleich der Formen der Einzelschussantwort bei der Ablation in Ar und He (Abb. 49) sowie der durch die Anpassung der Messdaten erhaltenen Parameter der Einzelschussfunktion (21) (Tabelle 6) zeigt, dass die Dispersion des Signals in Helium auch unter Berücksichtigung des Unterschieds bei der Gasflussrate höher als in Argon bleibt. Das bedeutet, dass die Transporteffekte in Helium einen wesentlich größeren Einfluss auf die räumliche Auflösung besitzen als in Argon. Die Anwendung der reduzierten Gasflussrate für

Helium wurde wegen vorhandener technischer Beschränkungen limitiert, bestimmend war vor allem die verringerte Effektivität der ICP-Anregung bei steigendem He-Anteil in der optimierten Ar-He-Gasmischung. Die Änderung des  $t_2$ -Wertes beim Übergang von Argon zu Helium ist wahrscheinlich auf den Unterschied in der Morphologie des laserinduzierten Aerosols (Verteilung der Partikelgrößen) zurückzuführen. Die erreichbare Genauigkeit der Bestimmung dieses Parameters ist jedoch nicht ausreichend, um einige Konsequenzen zu ziehen.



**Abb. 49: Einfluss des Gasmediums auf die Einzelschussantwort.**

Infolge der oben erwähnten Beschränkung der Gasflussrate und zusätzlicher Dispersion wegen der Besonderheiten des Aerosoltransports in Helium wurde das Signalprofil wesentlich abgeflacht, und folglich hat sich die Tiefenauflösung verschlechtert (Abb. 50). In diesem Zusammenhang äußern sich die Vorteile der Anwendung der entwickelten Behandlung besonders deutlich.

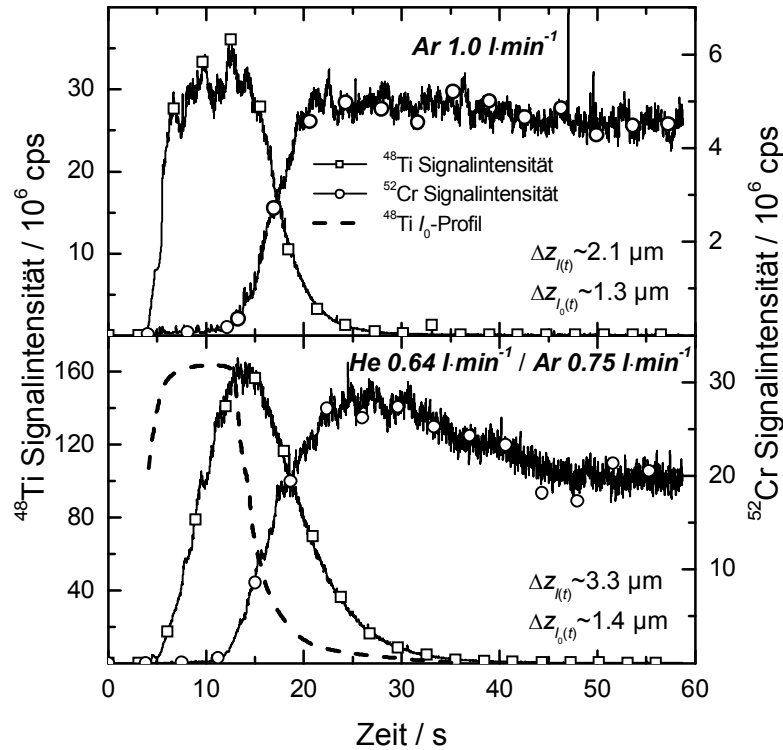
Parameter	Ar	He
Flußrate $F$ , l·min <sup>-1</sup>	1.00	0.64
$V_{\text{Zell}}/F$ , s	2.1	3.8
$\tau_1$ , s	2.0	4.4
$\tau_2$ , s	0.2	0.8

**Tabelle 6: Vergleich von Parametern der Einzelschussfunktion (21) für verschiedene Gasmedien**

Um die Transporteffekte auszublenden wurden die Profile des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion (21) aus gemessenen Daten wiederhergestellt. Die aus  $I_0$ -Profilen gemäß (22) und (27) berechneten Werte der Tiefenauflösung ( $\sim 1.3 \mu\text{m}$ ) erweisen sich als ähnlich (Abb. 50). Im Vergleich zur Abb. 48 bzw. 49 wurde ein optimales Verhältnis zwischen dem zusätzlichen Argonstrom durch die Umgehungsleitung und dem Heliumstrom durch die

Ablationszelle in der nach der ICP-Fackel fließenden Gasmischung eingestellt, weshalb sich die absoluten Signalintensitäten bei der Ablation in Helium und Argon unterscheiden.

Ausgehend von obigeren Erwägungen scheint die Anwendung von Heliums für die räumlich aufgelöste Analyse mittels Scanning-Laserablation sehr aussichtsreich, wenn die Transporteffekte mittels der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Behandlung berücksichtigt werden.

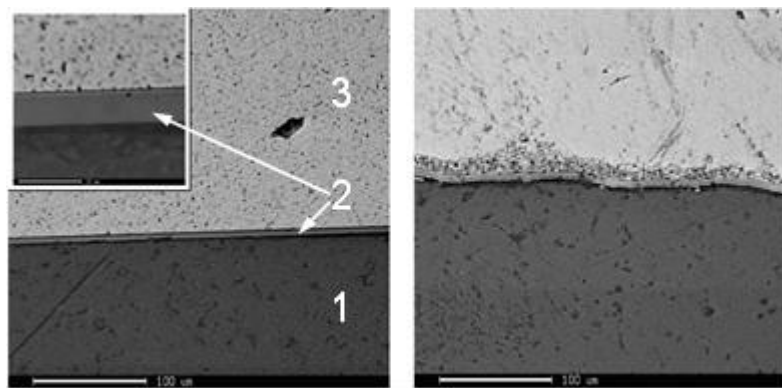


**Abb. 50:** Vergleich von transienten Signalen der Schicht- und Substratelemente bei der Tiefenprofilanalyse einer TiN-Schicht (Dicke  $3.1 \mu\text{m}$ ) in Ar- und He-Gasmedien. Die Werte  $\Delta z_{I(t)}$  der Tiefenauflösung wurden aus den transienten Signalen berechnet, während die Werte  $\Delta z_{I_0(t)}$  nach (22) und (27) aus dem wiederhergestellten Profil des extensiven Parameters  $I_0$  der Einzelschussfunktion berechnet wurden.

### 3.5. Tiefenprofilanalyse von verschiedenen Ti-haltigen Einschichtsystemen

Um wichtige Besonderheiten und Gesetzmäßigkeiten der Tiefenprofilanalyse mittels LA-ICP-MS sowie Möglichkeiten und Grenzen der Methode festzustellen, wurden eine Reihe von Modellproben mit bekanntem Profil einer innerhalb jeder Schicht homogenen Elementverteilung systematisch untersucht [PLOTNIKOV et al., 2001]. Als Modellproben wurden verschiedene Einschichtsysteme von TiN/(Ti,Al)N/TiC/Ti(C,N) auf Hartmetall (Wolframkarbid-Co-Legierung

H20) oder Cr/Ni/Mn-legiertem Stahlsubstrat (X155) mit stufenförmigem Konzentrationsprofil der Schicht- und Substratelemente verwendet. Die Proben wurden mittels PVD- oder CVD-Verfahren hergestellt [TÄSCHNER et al., 2001]. Die Schichtdicke wurde mittels Kalottenschliff-Methode bestimmt [VDI, 1992]. Dabei ergab sich eine Standardabweichung der Bestimmung der Schichtdicke von 5-7%.



**Abb. 51:** Optische Bilder der polierten Querschnitte zweier (Ti,Al)N Schichten auf WC/Co-Legierung (links) und legiertem Stahl (rechts). 1 – Substrat, 2 – (Ti,Al)N-Schicht, 3 – Einbettmasse (Epoxydharz).

Da die untersuchte Schichtmaterialien breitere Anwendung für die Oberflächenbedeckung wegen ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften (Härte, Abnutzungsfestigkeit, Korrosions- und Wärmebeständigkeit) finden, besitzt die Analyse der oben erwähnten Objekte einen hohen praktischen Stellenwert.

Um die experimentellen Bedingungen zu optimieren wurde der Einfluss apparativer Größen auf die Tiefenauflösung sowie die Genauigkeit der Bestimmung der Schichtdicke systematisch untersucht. Die Tiefenauflösung wurde nach der Definition (7) aus transienten Messdaten berechnet. Die Dauer des Abtrags des Schichtmaterials innerhalb des Ablationskraters während der kontinuierlichen Ablation mit wiederholten Laserpulsen (Durchdringzeit) wurde als diejenige zwischen dem Anfang der Steigerung des Signals der Schicht- und Substratelemente angenommen. Jeder Wert der Durchdringzeit besteht dabei aus der statistische Mittelung der Ergebnisse von fünf parallelen Messungen.

### 3.5.1. Einfluss apparativer Größen auf die Schichtdickenbestimmung

#### *Pulsenergie und Laserwellenlänge*

Die Beziehung zwischen Durchdringzeit und Pulsenergie (Abb. 52) sowie zwischen Ablationsrate und Leistungsdichte der Laserstrahlung (Abb. 53) zeigt nichtlinearen Charakter der Energiekopplung während des Laserpulses. Unter Berücksichtigung gleicher Messfehler bei der Bestimmung der Durchdringzeit ( $\sim 0.1$ - $0.2$  s) sollte die Genauigkeit der Bestimmung der

Schichtdicke für geringere Pulsenergien höher (kleinere relative Standardabweichung) sein, jedoch verringert sich die Reproduzierbarkeit der Durchdringzeit in niedrigen Energiebereich. Somit ist eine Optimierung der Pulsenergie notwendig, um eine annehmbare Präzision zu erreichen. Außerdem wurde nachgewiesen, dass unter einem Schwellenwert von 0.1-0.2 mJ ( $0.15\text{-}0.3 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  für angegebenen Kraterdurchmesser) das Restsignal des Schichtelementes auf einem gewissen konstanten Niveau verbleibt, auch wenn das Signal des Substratelements bereits ein Plateau erreicht hat. In diesem Fall lässt sich die integrale Intensität als quantitatives Kriterium für die Auswertung der Messergebnisse nicht verwenden.

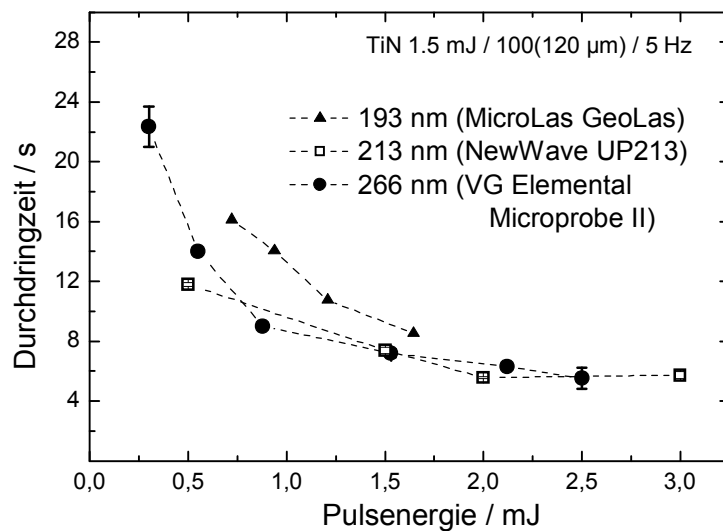


Abb. 52: Einfluss der Pulsenergie auf die Dauer der Durchdringung (Durchdringzeit) einer 3.4-µm TiN-Schicht bis zum Anfang der Substratablation für Laser mit verschiedenen Wellenlängen.

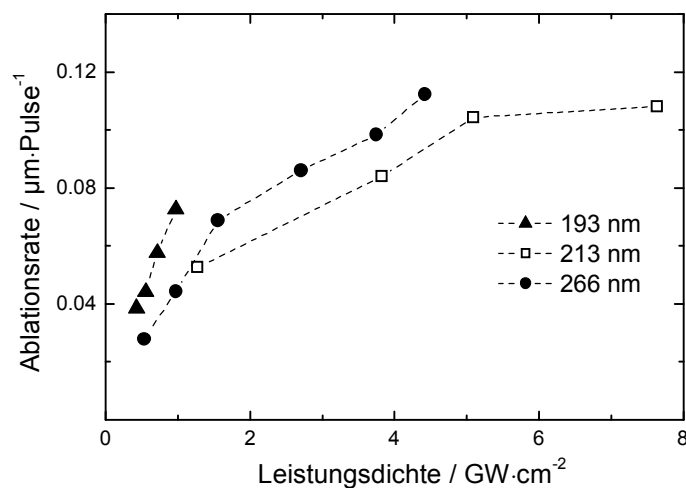
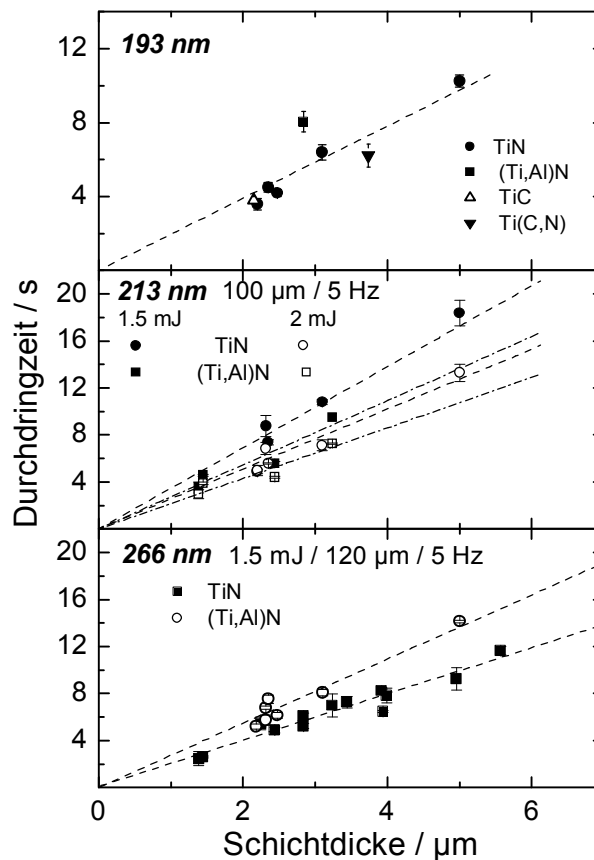


Abb. 53 Zusammenhang zwischen Ablationsrate und Leistungsdichte der Laserstrahlung für drei Laser mit verschiedener Wellenlänge. Für Lasertypen siehe Abb. 52.

Wie bereits bemerkt wurde, bringt die Anwendung von Lasern mit kürzerer Wellenlänge gewisse Vorteile für die Analyse. Deshalb wäre es sinnvoll aufzuklären, inwieweit die Wellenlänge auch die Bestimmung der Schichtdicke beeinflusst. Der in Abb. 52 bis Abb. 54 demonstrierte Einfluss der Wellenlänge ist allerdings wegen der komplizierten Abhängigkeit von anderen Parametern des Laserstrahls nicht eindeutig. Ein direkter Vergleich ist nur im Fall der 213- und 266-nm-Nd:YAG Laser möglich. Es wurde festgestellt, dass die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für den 213-nm-Laser etwas besser ist, die Ablationsrate unterscheidet sich dabei nicht wesentlich. Als Grund besserer Reproduzierbarkeit wird eine kompaktere Verteilung der pro Schuss eingekoppelten Energie in der Probe vermutet.

Die Kalibration der Durchdringzeit der Schichtdicke (Abb. 54) zeigt für alle verwendeten Laser eine gute Linearität, jedoch nur innerhalb eines Materialtyps. Die Grafiken zeigen, dass die Ablationsrate, die sich als Anstieg der Kalibrationsgerade ergibt, matrix-abhängig ist.



**Abb. 54:** Kalibrationskurven für die Bestimmung der Schichtdicke aus der Durchdringzeit für drei verschiedene Laser.

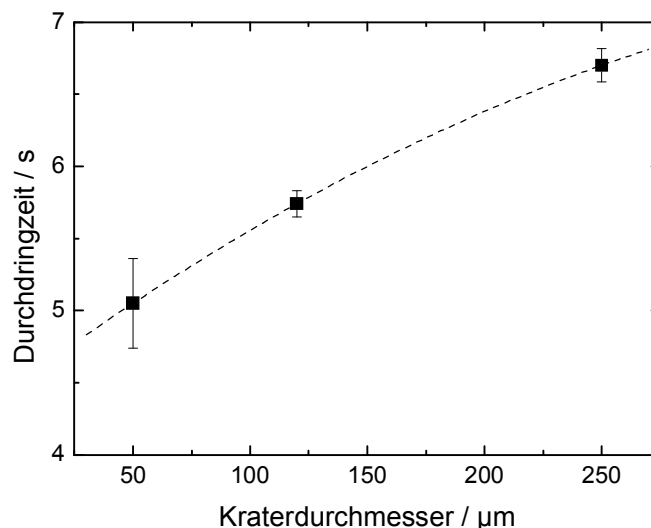
Aus dem Vergleich der Kalibrationskurven für die Laser mit verschiedener Wellenlänge folgt, dass sich die Abhängigkeit der Ablationsrate von den Matrixeigenschaften bei kürzeren Laserwellenlängen verringert. Dies lässt sich durch die Verminderung der Rolle der thermischen Effekte bei der Ablation erklären. Der Einfluss der Matrixeigenschaften auf die Ablationsrate ist

um so kleiner, je höher die Pulsenergie ist, was dem kleineren Unterschied des Anstiegs der Kalibrationsgeraden für verschiedenen Materialtypen entspricht.

Die Reproduzierbarkeit der Durchdringzeit ist bei optimierten Bedingungen etwa 1-10% (3-5% durchschnittlich), die Standardabweichung der Schichtdickenbestimmung liegt dabei im Bereich von 3-20% (5-7% durchschnittlich), was für die meisten Anwendungen völlig ausreichend ist. Bei Anwendung der integralen Signalintensität für die Kalibration bei der Schichtdickenbestimmung ist die Unsicherheit der Messergebnisse noch größer. Als Ursache dafür wird die Nichtreproduzierbarkeit der Messbedingungen (Probenposition in der Ablationszelle, Empfindlichkeitsdrift des Massenspektrometers usw.) angenommen.

### *Kraterdurchmesser*

Die Abweichung der Form des Ablationskraters von der zylindrischen führt zur Abflachung des Profils des transienten Signals und dadurch zum Anstieg der Unsicherheit der Messergebnisse bei der Bestimmung der Schichtdicke. Die Randeffekte sind um so kleiner, je größer der Kraterdurchmesser ist (Abb. 55). Allerdings können die Effekte der ungleichmäßigen Energiekopplung am Kraterboden beim Anstieg der Brennfleckgröße wegen der unzureichenden Schärfe des radialen Profils des Laserstrahls ansteigen, so dass es ein Optimum für den Wert des Kraterdurchmessers bei gegebener Leistungsdichte der Laserstrahlung gibt.

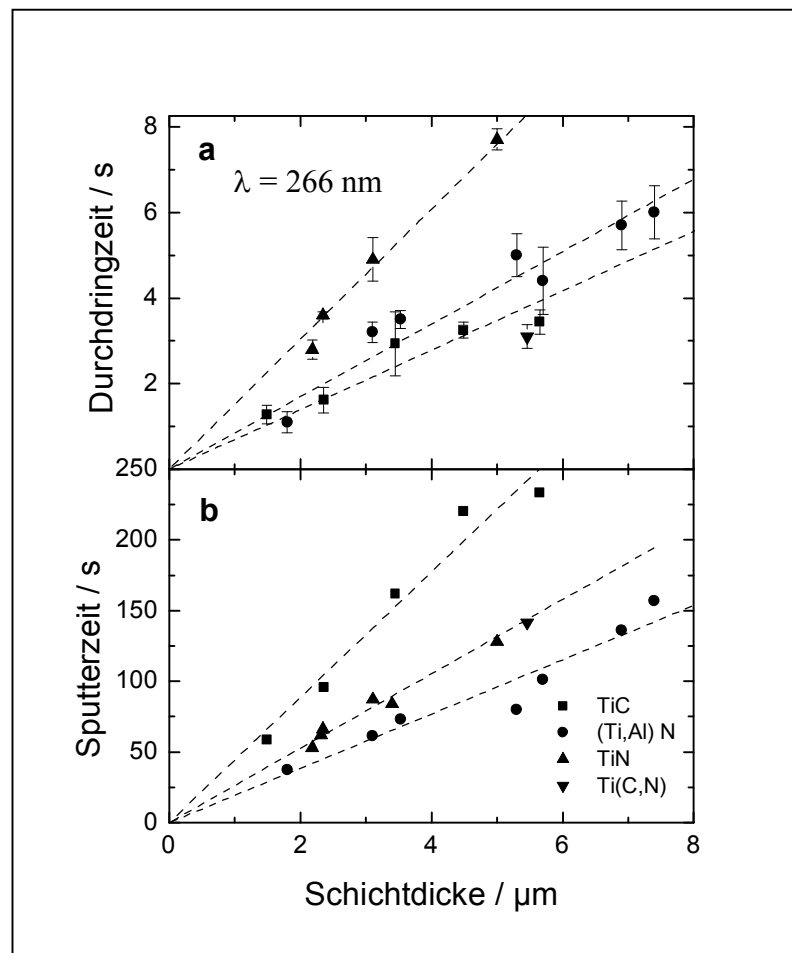


**Abb. 55:** Einfluss des Kraterdurchmessers auf die Größe und Reproduzierbarkeit der Durchdringzeit bei der Ablation einer TiN-Schicht mit 3.1  $\mu\text{m}$  Dicke. Pulsenergie 1.5 mJ, Pulswiederholungsrate 5 Hz.



## 3.5.2. Vergleich von LA-ICP-MS und GD-OES

Glimmentladungsspektrometrie (GD nach „glow discharge“) mit optischer oder massenspektrometrischer Detektierung des analytischen Signals ist eine besonders gut geeignete Methode für die Tiefenprofilanalyse, falls die Probegeometrie den hohen Anforderungen entspricht. In den meisten Fällen erlaubt die Analyse mittels GD-Spektrometrie neben der Tiefenauflösung im nm-Bereich eine ziemlich hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Aus diesem Grund ist ein Vergleich von LA-ICP- und GD-Spektrometrie bezüglich der Schichtdickebestimmung von Interesse für die Einschätzung des Potentials der LA-ICP-MS zur Tiefenprofilanalyse.



**Abb. 56:** Vergleich zwischen den Eichkurven für die Bestimmung der Schichtdicke bei der Anwendung der LA-ICP-MS (a) und GD-OES (b).

Die Eichkurven für die Abhängigkeit der Durchdringzeit von der Schichtdicke (Abb. 56) zeigen vergleichbare Linearität für beide Methoden. Dabei ist bei beiden Methoden der Anstieg der Kalibrationsgeraden vom Typ des Schichtmaterials abhängig. Abb. 56 zeigt, dass die Verhältnisse der Abtragsraten verschiedener Schichtmaterialien für LA-ICP-MS und GD-OES nicht gleich sind, was auf die unterschiedlichen Abtragsmechanismen zurückzuführen ist.

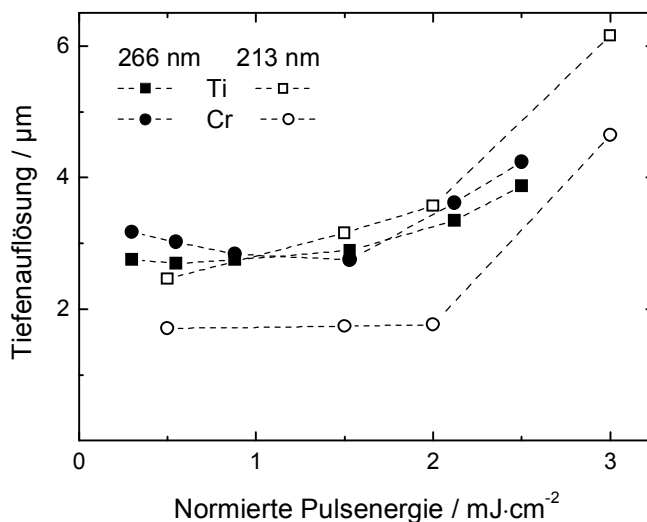
Eine Standardabweichung von <1.5% im besten Fall wurde für die Durchdringzeit bei der Anwendung der GD-OES demonstriert. Dies ist vergleichbar mit der für die LA-ICP-MS, für die meisten Fälle ergab die Standardabweichung etwa 5% für beide Methoden.

Als Hauptquelle der Unsicherheit der Messergebnisse wird die räumliche Inhomogenität der Schicht (Variierung der Schichtdicke, Welligkeit der Substratoberfläche, Mikroporen) angenommen. Dies wurde beim Vergleich der Reproduzierbarkeiten der Durchdringzeit für die Proben bestätigt, deren Querschnitte in Abb. 51 gezeigt sind. Die Standardabweichung der Probe, deren Querschnitt links auf dem Bild dargestellt ist, ist merklich geringer (3%) als für die rechts auf dem Bild dargestellte (~15%).

### 3.5.3. Einfluss apparativer Größen auf die Tiefenauflösung

#### *Pulsenergie und Laserwellenlänge*

Es wurde nachgewiesen, dass die Beziehung zwischen Tiefenauflösung und Pulsenergie einen nichtlinearen Charakter hat (Abb. 57). Dies zeigt, dass die Ablationsrate nicht in allen Fällen ein entscheidender Parameter für die Tiefenauflösung ist.



**Abb. 57:** Abhängigkeit der aus den Messdaten berechneten Tiefenauflösung von der auf die Brennfleckgröße normierten Energie des Laserpulses für ein Einschichtsystem mit stufenförmigem Konzentrationsprofil des Schichtelements (TiN-Schicht von 3.1 µm Dicke auf Stahlsubstrat). Pulswiederholungsrate 5 Hz-

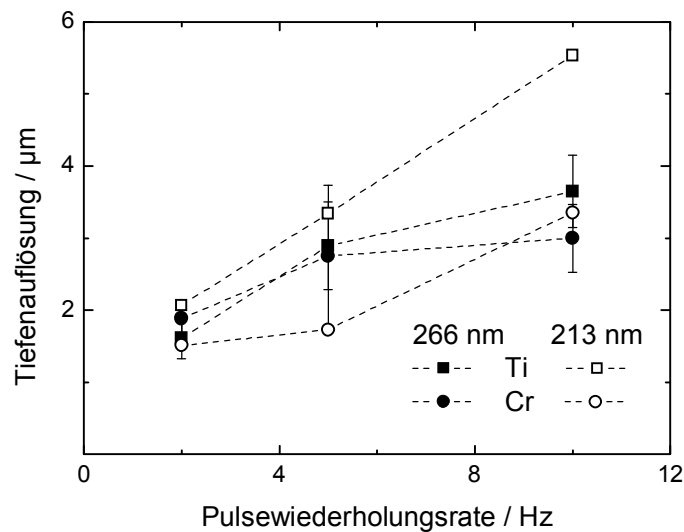
Der Einfluss der Ablationsrate ist nur im Bereich hoher Energiewerte wesentlich, bei niedriger Energie ist die Tiefenauflösung kaum von der Pulsenergie und folglich auch kaum von der Ablationsrate abhängig. Der Vergleich der für zwei verschiedene Nd:YAG-Laser erhaltenen Werte der Tiefenauflösung beweist, dass die Anwendung kürzerer Wellenlängen von 266 bis 213

nm bis 50% Gewinn in der Tiefenauflösung bringen kann. Die Erklärung dafür ist ähnlich der oben erwähnten bei der Betrachtung der Schichtdickenbestimmung. Die Größe der erhaltenen Tiefenauflösung liegt im Bereich von 1.5-3  $\mu\text{m}$ .

Nachträglich muss darauf hingewiesen werden, dass sich der Wert der Tiefenauflösung für Schicht- und Substratelement unterscheiden kann. Je größer dieser Unterschied ist, desto wesentlicher ist der Einfluss der Kraterentwicklung auf die Bildung des transienten Signals.

#### *Pulswiederholungsrate*

Der Einfluss der Pulswiederholungsrate ist ähnlich für beide Laser (266 nm und 213 nm) und spiegelt die intensivere Mischung des entstehenden Aerosols mit steigender Ablationsrate wieder.



**Abb. 58:** Einfluss der Pulswiederholungsrate auf die aus den Messdaten berechnete Tiefenauflösung. Pulsenergie 1.0 mJ.

## **4. Anwendung der LA-ICP-MS für Stöchiometriebestimmungen**

### ***4.1. Motivation***

#### **4.1.1. Analytische Voraussetzungen der LA-ICP-MS für die Stöchiometriebestimmung**

Neue Entwicklungen in der Werkstofftechnologie erfordern für verschiedene technische Bereiche eine präzise analytische Information über die Elementarzusammensetzung der untersuchten Werkstoffe im Mikro- und Makrobereich. Mit diesen Erkenntnissen lassen sich sowohl die physikalischen und chemischen Grundlagen der Herstellung aufklären als auch der Herstellungsprozess optimieren. Daneben ist die Kontrolle der Ausgangsmaterialien und eine Qualitätskontrolle der hergestellten Proben notwendig. Ein Bedürfnis nach hoher Genauigkeit der Stöchiometriebestimmung ergibt sich besonders für Materialien, wie z.B. Supraleiter, bei denen die chemische Zusammensetzung starke Auswirkungen auf die Materialeigenschaften hat.

Die bereits erwähnten Vorteile der Laserablation-ICP-Massenspektrometrie als Probenzuführungsmethode machen die Methode auch attraktiv für eine Anwendung in der Stöchiometriebestimmung. Infolge der Flexibilität der Ablationsbedingungen (variable Ablationsrate) ist der Bereich der messbaren Konzentration bei der Analyse mittels LA-ICP-MS ziemlich groß. Dies lässt eine quantitative Bestimmung sowohl der Spurenelemente als auch der Hauptelementen der analysierten Probe zu. Während die LA-ICP-MS für die Bestimmung der Spuren- und Nebenelementen in Bulkmaterialien (z.B. [JACKSON et al., 1992; ALLEN et al., 1998; BECKER und DIETZE, 1998; NORMAN et al., 1998] usw.) schon seit langer Zeit routinemäßig in der analytischen Praxis eingesetzt wird, sind nur wenige Beispiele für die quantitative Bestimmung von Hauptelementen aus der Literatur bekannt [MOENKE-BLANKENBURG et al., 1992; PEARCE et al., 1992; BECKER et al., 1996; WESTHEIDE et al., 1996; PEARCE et al., 1997; EGGINS et al., 1998b; GÜNTHER et al., 1998; HERMON et al., 1999; SHA und CHAPPELL, 1999; GAO et al., 2002; HALTER et al., 2002]. Ursache für eine solche Disproportionalität ist nicht nur das Vorhandensein zahlreicher Methoden der „klassischen“ Stöchiometriebestimmung mit hoher Präzision (z.B. Gravimetrie, Titrimetrie, ICP-Spektrometrie mit flüssiger Probenzuführung), sondern auch gewisse Hindernisse bei der Anwendung der Laserablation als Zuführungsmethode wegen der Empfindlichkeit des

Ablationsprozesses bezüglich der Materialeigenschaften (Matrixeffekte [CHAN et al., 2001; MOTELICA-HEINO et al., 2001], Fraktionierung [CROMWELL und ARROWSMITH, 1995; LONGERICH et al., 1996a; FIGG und KAHR, 1997; CHEN, 1999; TAYLOR et al., 2000]) und dem Oberflächenzustand der Proben [MAO et al., 1997].

Teilweise lässt sich das Problem der matrix-abhängigen Ablation durch die Anwendung eines *internen Standards* (oder mehrerer interner Standards) lösen [LONGERICH et al., 1996b; DE RIDDER et al., 2002]. Als internen Standard kann ein messbares Element verwendet werden, dessen Konzentration für alle Referenz- und analysierten Proben bekannt ist. Bei der Analyse mittels LA-ICP-MS soll man dabei nur die Isotopen derjenigen Elemente als interne Standards verwenden, deren Ablationsverhalten dem des Analyten ähnlich ist. Das bedeutet, dass die Empfindlichkeitsverhältnisse zwischen den Analyten und dem ausgewählten internen Standard innerhalb der Variierung deren Konzentrationen trotz der Fraktionierungseffekte und matrix-abhängiger Ablationsrate unverändert bleiben müssen. In den meisten Fällen kann diese Methode jedoch nicht für die Bestimmung der Stöchiometrie einer Probe eingesetzt werden. Das Kalibrationsverfahren mittels simultaner Zuführung des laserinduzierten Aerosols und einer zerstäubten Flüssigkeit [GÜNTHER et al., 1997a; FALK et al., 1998; BI et al., 2000a; PICKHARDT et al., 2000] erfordert ebenfalls einen internen Standard und bringt dadurch keine allgemeine Lösung des Problems.

Für die von [LEACH und HIEFTJE, 2001] entwickelte halbquantitative standardlose Methode ist eine Reihe von Standards mit einem breiten Variierungsbereich der Zusammensetzung erforderlich, um die Gewichtskoeffizienten für die Korrektur des analytischen Signals durch die Anpassungsprozedur zu bestimmen. Die Konzentration wurde dabei als Verhältnis zwischen dem korrigierten Signal des Analyten und der Summe korrigierter Signale aller Analyten berechnet. Die Methode ist gegenüber Matrixeffekten kaum empfindlich. Allerdings ist die Anwendung der Methode beschränkt, weil diese Annahme bei transienten Signalen nur gültig ist bei streng simultaner Messung. Dies ist nur für Multikollektor- oder TOF-Geräte realisierbar, während der sequentielle Charakter der Signalaufnahme bei Quadrupol-Geräten zur Verzerrung der Intensitätsverhältnisse führt [HOLLAND et al., 1983; PETTKE et al., 2000].

Eine interessante Methode der Signalkorrektur ohne internen Standard wurde von [BAKER et al., 1998] vorgeschlagen. Als Normierungskoeffizient wurde die Intensität des auf dem laserinduzierten Aerosol im Transportschlauch gestreuten Lichts eingesetzt. Da die Intensität des gestreuten Licht der pro Zeiteinheit ablatierten Totalmasse der Probe entspricht, kann man durch die Normierung der Signalintensität die Qualität der Kalibrationskurven verbessern (RSD von 6-11% statt 8-20%, Korrelationskoeffizient 0.999 statt 0.94). Allerdings setzt diese Methode die

Ähnlichkeit der Größenverteilung der bei der Ablation entstehenden Partikel voraus, weshalb die Anwendung der Methode eingeschränkt ist. Als Beispiel einer erfolgreichen Quantifizierung mittels Normierung auf die reflektierte Intensität kann man die Analyse von keramischen Proben unter Anwendung von Glasstandards und die Bestimmung der Hauptelemente in Bronze innerhalb eines gewissen Bereiches der Konzentrationsverhältnisse erwähnen. Die dabei gewonnene Genauigkeit der Analyse ist jedoch schlechter als die durch die Anwendung eines internen Standards erreichbare. Überdies ist eine Kopplung an zusätzliche Messgeräte notwendig.

Im allgemeinen Fall erfordert die Quantifizierung der Messergebnisse bei der Stöchiometriebestimmung mittels LA-ICP-MS die Kenntnis der Empfindlichkeitsfaktoren  $S$  (5) für jeden Analyten. Damit kann man die absolute Konzentration  $\omega_i$  des Analyten  $i$  durch die Normierung auf 100%-Bedeckung aus den gemessenen Daten erhalten [HOFFMANN et al., 2002]:

$$\omega_i = \frac{I_i^{Korr} / S_i}{\sum_i I_i^{Korr} / S_i} \quad (53)$$

$I_i^{Korr}$  ist die korrigierte Signalintensität des Analyten  $i$  und lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$I_i^{Korr} = \frac{1}{\gamma_i} \left( I_i - I_i^{Hgr} - \sum_k I_k^{Intfz} \right) \quad (54)$$

Darin ist  $I_i$  die gemessene Signalintensität,  $I_i^{Hgr}$  - das Hintergrundsignal auf der Massenlinie des Analyten  $i$  (gemessene Signalintensität für Leerprobe),  $I_k^{Intfz}$  - der Beitrag der Interferenz  $k$ , und  $\gamma_i$  die Isotopenhäufigkeit.

Die Bestimmung der Empfindlichkeitsfaktoren  $S_i$  soll über die Anwendung externer Standards durchgeführt werden. Dabei kann die Beziehung zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration des Analyten wegen der Abhängigkeit der Ablationsrate von Matrixeigenschaften nichtlinear sein [BORISOV et al., 1999]. Mit Kenntnis der absoluten Ablationsrate (in Masseneinheit pro Schuss) lassen sich die nichtlinearen Kalibrationskurven korrigieren, allerdings war die Genauigkeit der Bestimmung der Ablationsrate durch die Messung des Profils des Ablationskraters mit den für die Arbeit zur Verfügung stehenden Geräte zu gering (RSD ~ 10%), um den Anforderungen der Präzisanalyse gerecht zu werden.

Im Unterschied zur Spurenelementanalyse kann man die Konzentration des Analyten bei der Stöchiometriebestimmung nur in einem schmalen Bereich ohne Änderung des Ablationsverhaltens der Matrix variieren. Dies steht in Widerspruch zur Forderung nach

Genauigkeit der Analyse, gemäß derer die Genauigkeit der Bestimmung um so höher ist, je breiter der Abstand zwischen den Randpunkten der Kalibrationsgerade ist.

Ein weiteres schwerwiegendes Hindernis für die Quantifizierung mittels Normierung auf 100% Belegung besteht in der Notwendigkeit, die analytischen Signale aller Elemente der Probe gleichzeitig aufzunehmen. Infolge der Beschränkungen des dynamischen Messbereiches und der Messbarkeit der Elemente (Ionisierungspotential des Elementes muss dabei kleiner als das des Hilfsgases sein) ist diese Bedingung nicht für alle Fälle erfüllbar. Vor allem betrifft das solche weit verbreiteten Elemente wie Sauerstoff und Stickstoff.

Noch mehr Schwierigkeiten bietet die Aufgabe der räumlich aufgelösten Bestimmung der Zusammensetzung. Wie bereits in Kapitel 3 besprochen wurde, führt die Verwendung der transienten Signale für die Quantifizierung zu geringeren Genauigkeiten der Analyse im Vergleich zur Auswertung aus integrierten Signalen.

Von den oben erwähnten Voraussetzungen ausgehend, gibt es keine Universallösung des Problems der Stöchiometriebestimmung mittels LA-ICP-MS, weil die Eigenschaften des analysierten Materials die Besonderheiten der Analyse für jeden konkreten Fall bedingen. In diesem Kapitel soll die Anwendbarkeit der LA-ICP-Massenspektrometrie für die präzise Stöchiometriebestimmung an supraleitenden Borokarbiden aufgeklärt werden. Der Einfluss apparativer Größen auf die analytischen Güteparameter wurde untersucht, um die Messbedingungen zu optimieren. Zusätzlich wurde die Rolle des Oberflächenzustandes bei der Analyse massiver Proben aufgedeckt.

#### 4.1.2. Supraleitende Borokarbide: Eigenschaften und Besonderheiten der Analyse

Seit der Entdeckung der intermetallischen Verbindungen  $(SE)Ni_xB_yC$  ( $SE$  - Seltenerd-Ion: Y, La, Th, Sc, Ho, Tb) im Jahr 1994 stellen sie ein wichtiges Forschungsgebiet in der Festkörperphysik dar [ADROJA et al., 1994; PROZOROV et al., 1994; SZILLAT et al., 1997; TAKAGI et al., 1997; TOMILO et al., 1999; BEHR et al., 1999; BEHR et al., 2000; BITTERLICH et al., 2000]. Supraleiter vom Typ  $(SE)Ni_xB_yC$  besitzen eine der höchsten supraleitenden Sprungtemperaturen von intermetallischen Phasen (bis 23 K), dabei liegt die magnetische Ordnungstemperatur der  $(SE)Ni_2B_2C$ -Verbindungen mit magnetischen  $SE$ -Ionen im Temperaturbereich des supraleitenden Überganges, so dass das Zusammenspiel dieser Phänomene an den Borokarbiden untersucht werden kann. Der schichtförmige Aufbau dieser Verbindungen bedingt eine starke Anisotropie der elektrischen Eigenschaften und der magnetischen Ordnung. Schwankungen der supraleitenden und magnetischen Eigenschaften

weisen auf breitere Homogenitätsgebiete der „1221“-Phasen hin, wobei die oben erwähnten Eigenschaften von der Zusammensetzung sehr stark abhängen. Schon geringe Veränderungen in der Stöchiometrie können erheblichen Einfluss auf die magnetoelektrischen Eigenschaften haben. Dies bedingt die Anforderungen zur Genauigkeit der Bestimmung der Zusammensetzung, gemäß denen die Messunsicherheit bei der Analyse weniger 1 at. % sein muss.

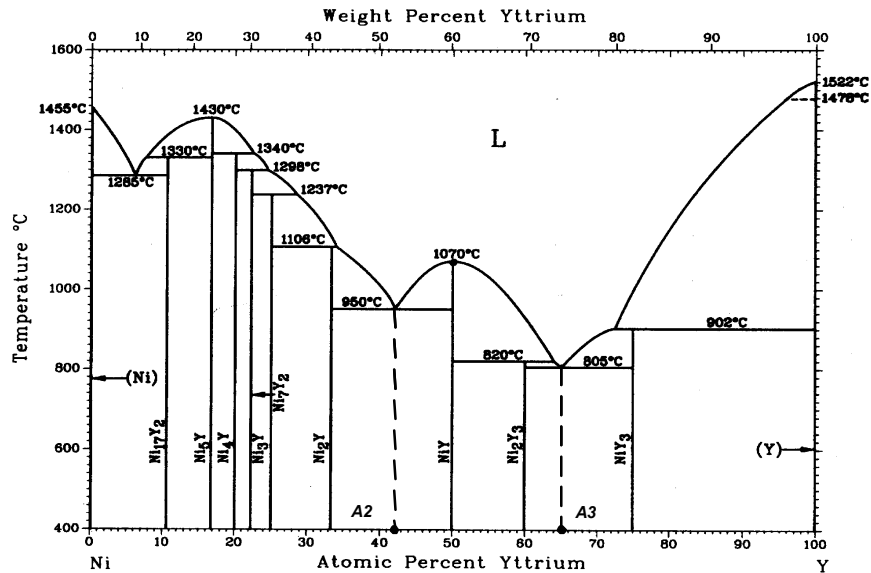


Abb. 59: Phasendiagramm des binären Systems Y-Ni.

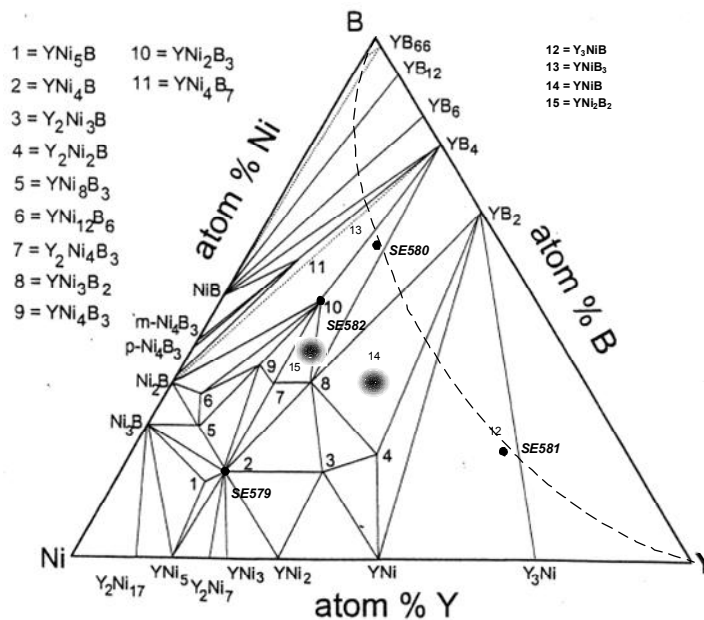


Abb. 60: Phasendiagramm des ternären Systems Y-Ni-B. Die Zusammensetzung der synthetischen Standards ist am Rand eingezeichnet. Zwei große Punkte zeigen die vom Standpunkt der supraleitenden Eigenschaften wichtigsten Konzentrationsbereiche.

Auf Grund des komplizierten Herstellungsprozesses genügt die Qualität der erhaltenen einkristallinen Produkte den Anforderungen nur für wenige Proben. Die Schwierigkeiten des



Herstellungsprozesses sind vor allem mit der Kompliziertheit des Phasendiagramms (Abb. 59, Abb. 60) verbunden. Außerdem ist der Kristallzüchtungsprozess gegenüber der Reinheit der Ausgangsmaterialien empfindlich.

Genaue analytische Verfahren mit dem Vermögen zu hoher lateraler Auflösung könnten helfen, die Stöchiometrie der vorliegenden Phasen zu bestimmen und Informationen über den Stabilitätsbereich der Phasen zu gewinnen. Allerdings erfüllen die für die Bestimmung der Zusammensetzung bisher verwendeten analytischen Methoden diese Anforderungen nur teilweise. Die konventionellen nasschemischen Verfahren (Titrimetrie, Gravimetrie, Coulometrie) zeigen hohe Präzision der Bestimmung von Y und Ni (kleiner 1% Standardabweichung) [VAERST et al., 1999; VOGEL et al., 1997], jedoch eignen sich die meisten nasschemischen Methoden für die Bestimmung nur einzelner Elemente und sind zeit- und kostenaufwendig (bei Umrechnung je Analyse). Dabei ist die Anwendung eines zusätzlichen analytischen Verfahrens (z.B. Verbrennungsanalyse) für die Bestimmung des Kohlenstoffes erforderlich. Ein Einsatz spektrometrischer Methoden (ICP-OES mit flüssiger Probenzuführung) bietet die Möglichkeit zur simultanen Bestimmung mehrerer Elemente und kann die Zeit- und Mannkosten bei vergleichbarer oder teilweise besserer Präzision merklich reduzieren [KUCHARKOWSKI und VOGT, 2002a]. Ein allgemeiner Nachteil der oben erwähnten Methoden ist der nichtlokale Charakter der Analyse, was zur Erhöhung der Anzahl der Messungen und dadurch zur Steigerung der analytischen Kosten führt.

Für die lokale Stöchiometriebestimmung werden solche Verfahren, wie Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) eingesetzt. Die Anwendung des wellenlängendispersiven Analysators für die Messung der durch den Elektronenstrahl hervorgerufenen sekundären Röntgenstrahlen bei ESMA ermöglicht dabei im Unterschied zur Methode der energiedispersiven Analyse (EDX) auch eine Bestimmung der leichten Elemente wie Bor und Kohlenstoff. Aber auch bei der WDX-Analyse beträgt der Fehler bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Bor  $> 3\%$  (RSD  $\sim 5\text{-}10\%$ ), was für die Bedürfnisse der präzisen Analyse unzureichend ist. Schwerere Elemente (SE, Ni, Pd) lassen sich dagegen mit einem Fehler  $\sim 1\%$  (RSD  $3\text{-}5\%$ ) bestimmen. Mittels ESMA können Mikroheterogenitäten der Zusammensetzung (Mikrophasen, Gradienten der Konzentration) mit einer räumlichen Auflösung  $< 5\text{ }\mu\text{m}$  untersucht werden. Die Auger-Spektrometrie eignet sich dagegen besser für die Oberflächenanalyse, es existiert keine Routinemethode für die Untersuchung der Zusammensetzung von  $(\text{SE})\text{Ni}_x\text{B}_y\text{C}_z$ -Werkstoffen.

Somit ist der Bedarf für eine präzise und schnelle Methode für die räumlich aufgelöste Analyse supraleitender Borokarbide immer noch aktuell. In diesem Zusammenhang soll die Laserablation-ICP-Massenspektrometrie als eine mögliche Alternative betrachtet werden.

## ***4.2. Einfluss von Eigenschaften der Probeoberfläche auf die Messergebnisse***

Um die Repräsentanz der Bestimmung des durchschnittlichen Elementgehalts bei der Analyse massiver Proben zu verbessern, benötigt man Information über einen möglichst großen Bereich der Probe. Dadurch lässt sich der Einfluss zufälliger Faktoren, wie z.B. einer räumlichen Inhomogenität der Probe, auf die Messergebnisse reduzieren. Bei der Analyse mittels LA-ICP-MS kann man die Position des Laserstrahls während der Ablation mit wiederholten Laserpulsen entlang eines Rasters auf der Probenoberfläche verschieben und dadurch größere Volumina der Probe für die Ermittlung der Durchschnittkonzentration ohne signifikanten Einfluss der Kraterentwicklung auf die Signalparameter berücksichtigen. Bei der „Tiefenablation“ wird die oberflächennahe Schicht der Probe innerhalb weniger Laserpulse bei kontinuierlicher Ablation (> 10 s Messdauer) ohne merklichen Einfluss auf die integrale Signalintensität entfernt, während sich der Ablationsprozess bei der Rasterablation als kontinuierliche Entfernung der oberflächennahe Schicht darstellen lässt. In diesem Zusammenhang kann man bei der Rasterablation in Vergleich zur Tiefenablation einen stärkeren Einfluss der Eigenschaften des oberflächennahen Bereiches der Probe auf den Ablationsprozess erwarten.

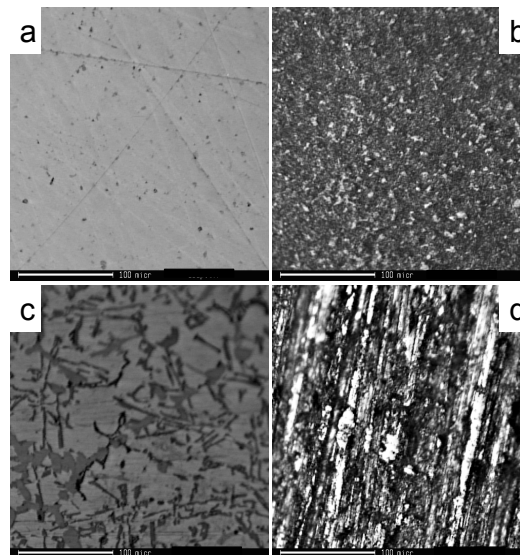
Der Einfluss des Oberflächenzustandes auf das analytische Signal (ICP-OES und LIPS) bei der Analyse von Cu-Zn Legierungen mittels 248nm-KrF-Lasers wurde von Mao et al. [MAO et al., 1997] untersucht. Originale und vorablatierte Oberfläche zeigten einen deutlichen Unterschied im Ablationsverhalten in Abhängigkeit von der Pulsenergie. Als Grund dieses Unterschieds wurden die bessere Kopplung der Pulsenergie in die Oxidschicht auf der Oberfläche sowie die größere „effektive“ Oberfläche des Ablationsbereiches vorgeschlagen. Allerdings waren die Messbedingungen für originale und vorablatierte Oberflächen wegen der Kraterbildung (100-600 µm Tiefe) während der Vorablation nicht identisch. Die Effekte der Kraterentwicklung wurden nicht separat untersucht, infolgedessen scheinen die Schlussfolgerungen [Ibid.] nicht eindeutig zu sein.

Das Verhalten des transienten analytischen Signals wurde für die Ablation von Gläsern mit verschiedenen Oberflächenrauigkeiten unter Anwendung eines 355nm-Nd:YAG Lasers von [DUCREUX-ZAPPA und MERMET, 1996] verglichen. Es wurde festgestellt, dass das Signal nach dem Anfang der Ablation für die Probe mit rauherer Oberfläche schneller steigt. Allerdings wurden in der Arbeit weder der Maßstab für diesen Effekt noch die sich daraus für die analytischen Güteparameter ergebenden Konsequenzen aufgezeigt.

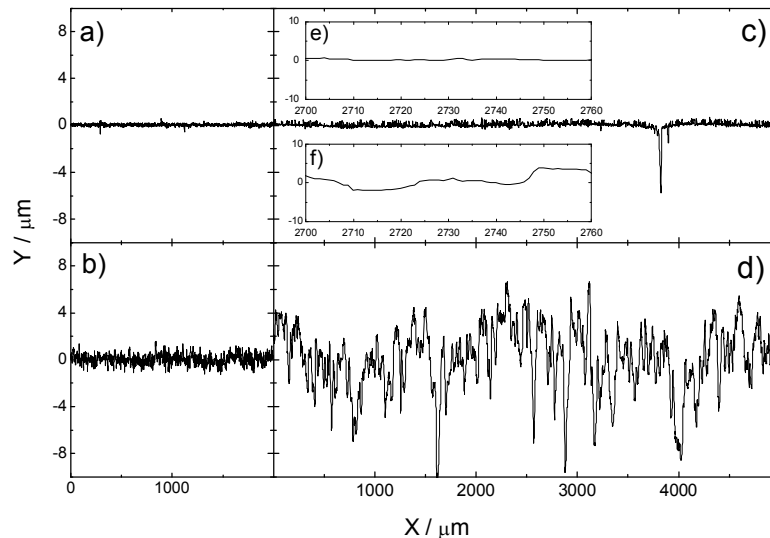
Um die Rolle der Oberflächenmorphologie bei der Rasterablation massiver Proben zu klären, wurde eine Untersuchung von polierten und rauhen Proben von zwei verschiedenen

Materialtypen –Glas (NIST 610, ) und Al, Si-Legierung („405“, ČKD Forschungsinstitut, Prag) - durchgeführt. Die Oberflächenbehandlung der polierten Proben wurde in mehreren Schritten durchgeführt: Schleifen mit SiC-Zahnpapier (Nr.320), aufeinander folgende Polierung mit Diamantsuspension (6  $\mu\text{m}$  Korngröße), PAN-W Polierpaste (3  $\mu\text{m}$ ) und zum Schluss mit OP-Chem Paste.

Ein Laserprofilometer *UBM* (UBM Meßtechnik GmbH) und ein *MicroProf* (Fries Research & Technology, Bergisch-Gladbach, Germany) wurden für die Messung der Oberflächenprofile eingesetzt. Abb. 61 gibt die optische Darstellung der Oberflächenmorphologie für raue und polierte Proben wieder. Die gemessenen Profile sind in Abb. 62 dargestellt. Die Durchschnittswerte der Peakhöhe  $R_a$  der Oberflächenwelligkeit, des Quadrats der Peakhöhe  $R_q$  und des relativen Überschusses  $\Delta\Sigma/\Sigma_0$  der realen Oberfläche  $\Sigma_0 + \Delta\Sigma$  an der Projektion des Laserflecks  $\Sigma_0$  wurden aus den gemessenen Profilen ermittelt (Tabelle 7). Die Welligkeitsperiode der Oberfläche rauher Proben ergibt sich zu  $\sim 10\ \mu\text{m}$  für NIST-Glas und zu  $\sim 100\ \mu\text{m}$  für die Legierung „405“.



**Abb. 61: Oberflächenmorphologie der polierten (a) und nicht polierten (b) NIST 610 Gläser sowie polierten (c) und rauhen (d) Al-Standards.**



**Abb. 62: Oberflächenprofile der polierten (a) und rauhen (b) NIST 610 Gläser sowie polierten (c) und rauhen (d) Al-Standards. Die Bildeinsätze zeigen die Abschnitte der gemessenen Oberflächenprofile der polierten (e) und rauhen (f) Al-Standards in gleichem Maßstab für beide Achsen.**

Die optischen Spektren wurden für raue und polierte NIST 610 Proben aufgenommen (Abb. 63). Obwohl die Form der Spektren im Bereich um 266 nm ähnlich ist, kann man keine quantitativen Schlussfolgerungen hinsichtlich der Absorption in der oberflächennahen Schicht der Probe aus den Messdaten ohne Anwendung zusätzlicher Information über das reflektierte Licht ziehen, weil die Pellets viel dicker als die oberflächennahe Schicht (2 mm gegenüber ~10 μm) waren.

Ein Vergleich der transienten Signale bei der Rasterablation rauher und polierter Proben zeigt einen starken Einfluss des Oberflächenzustandes auf die „stationäre“ Signalintensität (Abb. 64, Abb. 65) beim ersten Scan. Dabei kann der Unterschied zwischen den Signalen mehr als 100% erreichen. Je nach Oberflächenrauhigkeit führen die weiteren Scans entlang der gleichen Linie zu einer unterschiedlichen Änderungen der Signalintensität: einer Steigerung im Fall der polierten Oberfläche und einem Abfall bei der Ablation der rauhen Oberfläche. Außerdem unterscheidet sich auch die Stabilität der Signale für den ersten und die nachfolgenden Scans für beide Oberflächentypen. Die Schwankung des Signals ist für NIST 610 Glas beim zweiten Scan ~25-30% geringer hinsichtlich des RSD-Wertes, oder 3-4% hinsichtlich der Signalintensität als beim ersten Scan. Der Zustand der Probenoberfläche beeinflusst nicht nur die Signalintensität sondern auch die Intensitätsverhältnisse (Abb. 64). Um die relative Änderung der Ablationsrate einzuschätzen, lässt sich das Verhältnis zwischen  $^{89}\text{Y}$ -Signale verwenden, weil keine bedeutende Fraktionierung des Yttriums während der Ablation des NIST 610 Glases

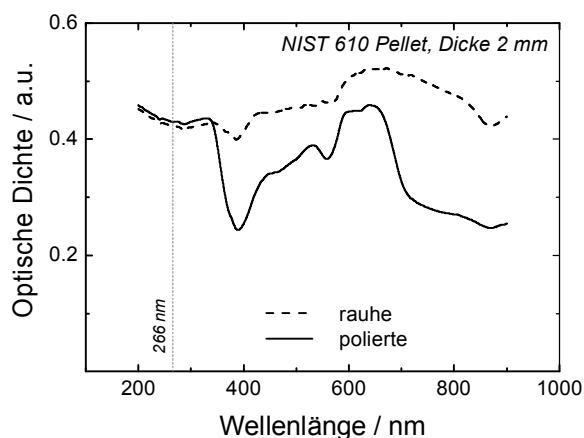
festgestellt wurde [FRYER et al., 1995]. Der Unterschied zwischen den Ablationsraten für polierte und raue Oberflächen beim ersten Scan beträgt gemäß diesem Kriterium ca. 30-35%.

Die Schwankung des transienten Signals bei der Ablation der „405“-Al,Si-Legierung ist gut reproduzierbar. Dies zeigt, dass die Probe stark inhomogen ist.

Oberflächentyp	$R_a, \mu\text{m}$	$R_q, \mu\text{m}$	$\Delta\Sigma/\Sigma_0, \%$
„405“			
polierte	0,15	0,33	1,1
raue	2,15	2,79	3,6
NIST 610			
polierte	0,06	0,09	1,0
raue	0,33	0,44	6,6

**Tabelle 7: Berechnete Durchschnittswerte der Parameter der Oberflächenrauigkeit.**

Die Änderung des Verhältnisses der bei der Ablation rauher und polierter NIST Proben erhaltenen  $^{115}\text{In}$ -Signalintensitäten (Abb. 66) lässt sich als das Kriterium für die Optimierung der Vorablationstiefe (die Zahl der aufeinander folgenden Ablationscans bei bestimmten Laserparametern) verwenden. Dieser Parameter hängt sowohl von Laserparametern (Pulsenergie, Wellenlänge, Anzahl der Pulse pro Längeneinheit) als auch von der Tiefe der gestörten oberflächennahen Schicht der Probe ab. Der Scan-zu-Scan-Verlauf dieses Verhältnisses ist für die anderen Massen ähnlich.



**Abb. 63: Optisches Spektrum (Absorption) der polierten und rauhen NIST610-Pellet.**

Eine Erklärung des Einflusses der Oberflächenmorphologie auf die Intensität des transienten Signals mit einem Überschuss an realer Oberfläche bei der rauhen Probe gegenüber der polierten ist unzureichend, weil für diesen Parameter der Unterschied zwischen den rauhen und polierten Proben nur wenige Prozent beträgt. Der wichtigste Beitrag besteht vermutlich in der Änderung der Kopplung und der nachfolgenden Verteilung der Pulsenergie in der

oberflächennahen Schicht der Probe. Diese Änderung führt zu den Unterschieden der Abtragsrate sowie der Parameter des laserinduzierten Plasmas und dadurch vermutlich zur Änderung der Partikelgrößenverteilung des entstehenden Aerosols. Die „Scan-zu-Scan“-Entwicklung/Veränderung der Signalintensität bei der Rasterablation lässt sich mit einer Modifizierung der Oberfläche infolge der Schmelzprozesse und thermomechanischen Zerstörung der Probe wegen der entstehenden gepulsten thermoelastischen Spannung erklären. Im Fall der rauen Oberfläche führt die Modifizierung zur Glättung des Oberflächenprofils und umgekehrt im Fall der polierten Oberfläche zur Aufrauung der Oberfläche. Einen ergänzenden Beitrag zur Änderung der Signalintensität kann die Redepositionierung des ablatierten Materials leisten.

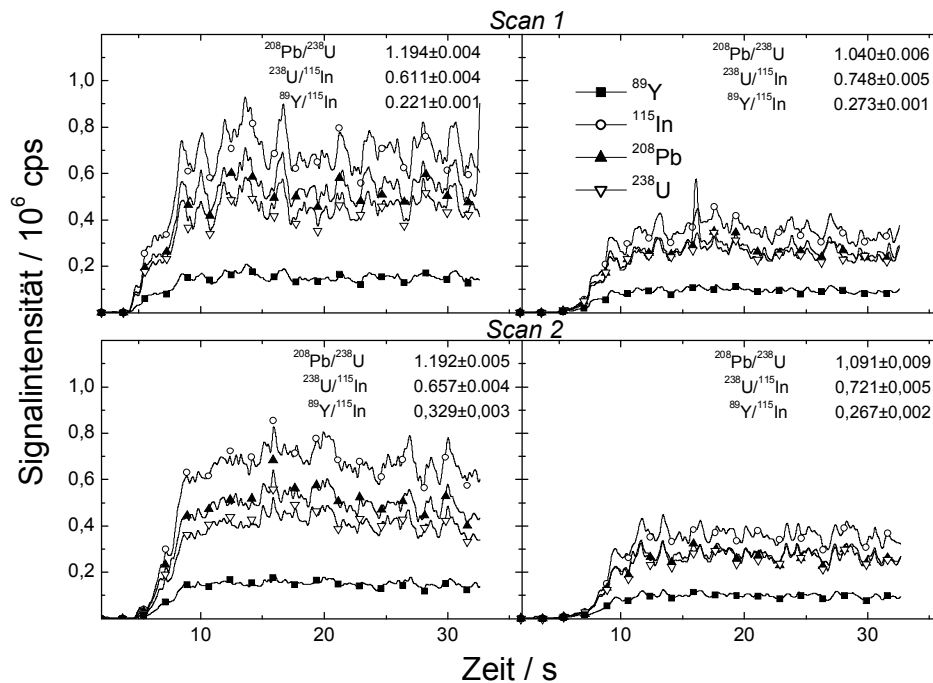


Abb. 64: Entwicklung des transienten Signals für zwei aufeinander folgende Ablationsspuren entlang der gleichen Linie auf der Oberfläche der rauen (links) und polierten (rechts) NIST 610 Gläser.

Für eine weitere Präzisierung der Beiträge verschiedener Oberflächeneffekte sind zusätzliche Untersuchungen erforderlich, mindestens jedoch die Messung der Parameter des laserinduzierten Plasmas während der Ablation und die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des laserinduzierten Aerosols.

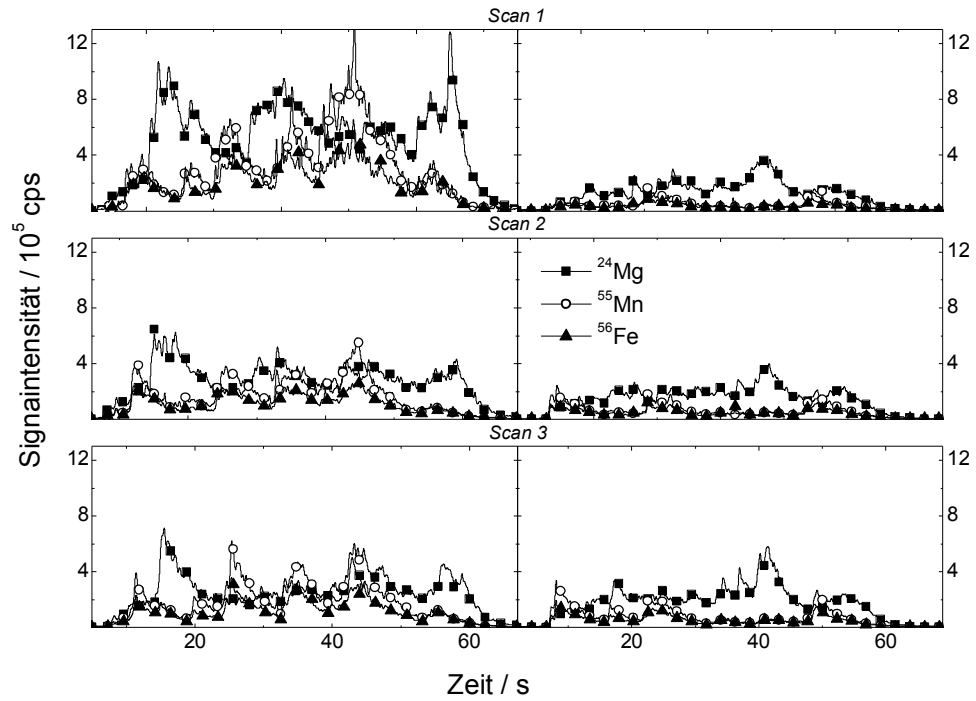


Abb. 65: Entwicklung des transienten Signals für drei aufeinander folgende Ablationsspuren entlang der gleichen Linie auf der Oberfläche des rauhen (links) und polierten (rechts) Al-Standards.

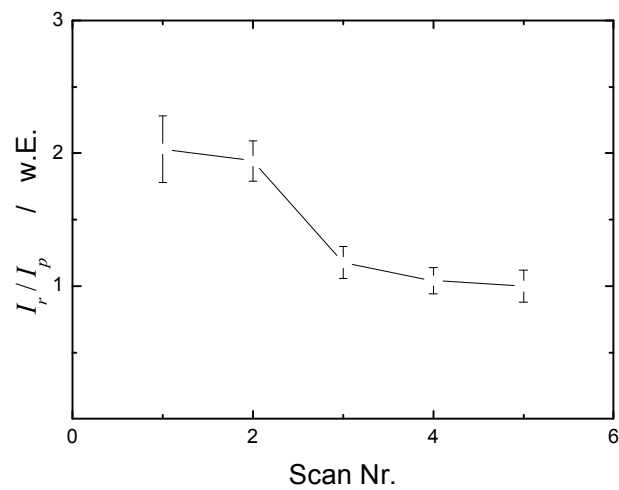


Abb. 66: Verhältnis der bei der wiederholten Rasterablation rauher ( $I_r$ ) und polierter ( $I_p$ ) NIST 610 Pellets entlang der gleichen Linie erhaltenen  $^{115}\text{In}$ -Signalintensität gegenüber der Nummer des Ablationsscans.

### 4.3. Stöchiometrie und Homogenität in supraleitenden Borokarbiden

#### 4.3.1. Herstellung der Referenzproben

Da in den Proben kein Element enthalten war, das als innerer Standard bei der Quantifizierung hätte eingesetzt werden können, wurden binäre und ternäre Referenzproben für die externe Kalibration hergestellt. Als quaternäre Standards wurden bereits charakterisierte vorhandene Proben mit „1111“- und „1221“-Stöchiometrie eingesetzt. Die Zusammensetzung der Proben wurde so ausgewählt, dass ein möglichst breiter Bereich der Konzentrationen erhalten wurde. Der Bereich der nutzbaren Konzentrationen wurde wegen der Bildung der hochschmelzenden (*SE*)-Borid- und (*SE*)-Borokarbid-Phasen, deren Schmelzpunkte über 2500 K liegen, von einer Seite eingeschränkt. Zusätzlich schränkte die Morphologie der erhaltenen Proben den Anwendungsbereich ein, da die Homogenitätsbereiche der synthetisierten Phasen die für die Analyse mittels LA-ICP-MS notwendige Größe haben sollten. Diesem Kriterium entsprechend wurden entweder Proben mit Phasengrößen deutlich kleiner als dem Durchmesser des Laserflecks (z.B. Eutektika), oder deutlich größer (z.B. ausgedehnte einkristalline Gebiete) analysiert. Außerdem sollten die Proben möglichst kompakt sein (ohne Poren, Risse usw.). Die Brutto- und Phasenzusammensetzung der synthetischen Standards sind in Tabelle 8 aufgeführt. Als quaternäre Referenzmaterialien wurden mit verschiedenen nasschemischen und röntgenspektroskopischen Methoden charakterisierte einkristalline Proben vom „1221“- und „1111“-Typ eingesetzt.

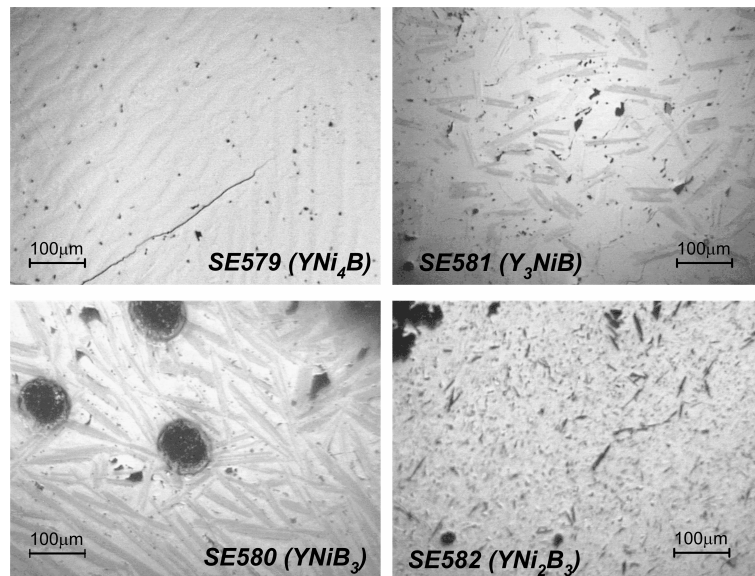
Probe	Brutto-Zusammensetzung, %			Phasenzusammensetzung
	Y	Ni	B	
Binäre				
A2*	72.6	26.9	-	Y <sub>2</sub> Ni
A3*	52.1	47.5	-	YNi <sub>2</sub> YNi
Ternäre				
SE579*	26.4	72.2	3.4	YNi <sub>4</sub> B (Matrix) YNi <sub>10</sub> B <sub>5</sub> (Dunkle Phase)
SE580	47.8	32.6	19.9	YNi <sub>4</sub> (Helle Phase) YB <sub>4</sub> (Dunkle Phase)
SE581	77.4	18.2	4.1	Y <sub>3</sub> NiB (Matrix) Y <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> B (Dunklere Phase) YB <sub>3</sub> (KG-Phase)
SE582	35.9	49.0	13.9	Y <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> B (Matrix) Y <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> B <sub>6</sub> (dunkle Phasen) YNiB <sub>2</sub> Y <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> B <sub>3</sub>

\* Eutektikum

**Tabelle 8: Synthetische Referenzproben.**



Die Herstellung der binären und ternären Referenzproben bestand aus drei wichtigen Stadien. Die vermischten und gepressten Ausgangskomponenten wurden im Lichtbogenofen (LBO) in Argon geschmolzen. Die nach dem Schmelzen im LBO erhaltenen Stäbe wurden daraufhin in einer Schwebeschmelzanlage unter Vakuumbedingungen zusätzlich behandelt, um eine bessere Homogenität zu erreichen. Die Stäbe wurden mit einer Diamantsäge geschnitten, dann wurden die Abschnitte in Epoxidharzmasse eingebettet, und schließlich wurden die Querschliffe poliert. Abb. 67 zeigt die Morphologie der erhaltenen ternären Proben.



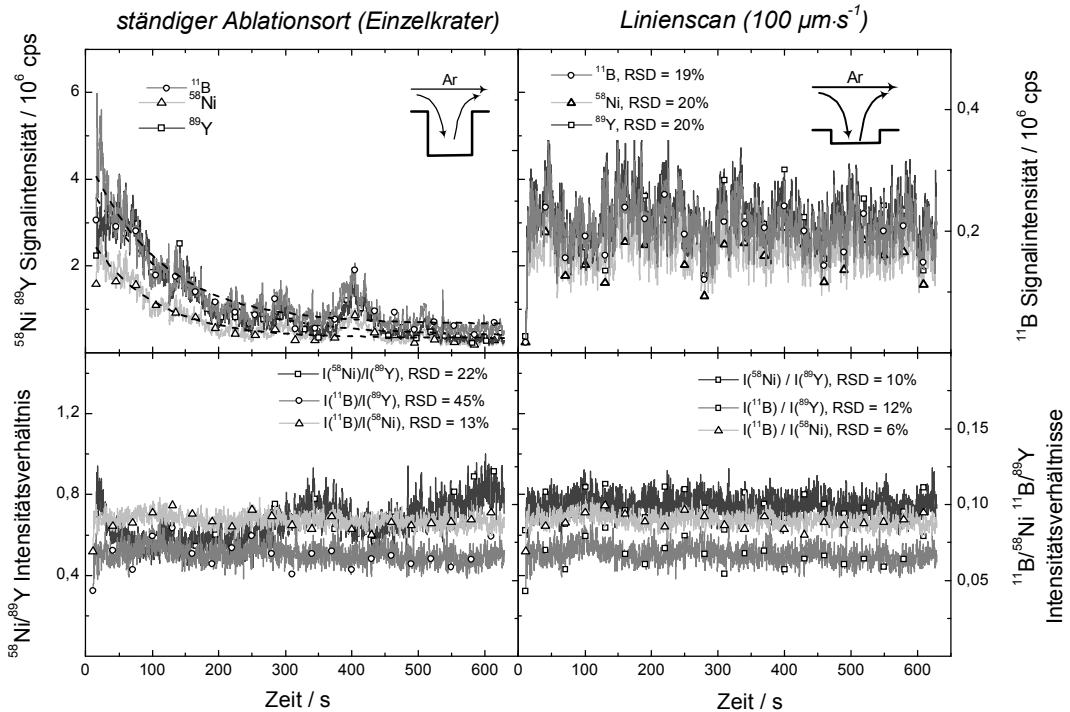
**Abb. 67: Morphologie der erhaltenen ternären Referenzproben.**

#### 4.3.2. Einfluss apparativer Größen auf die Messergebnisse

Um die experimentellen Bedingungen zu optimieren, wurde der Einfluss der Laserparameter auf die analytischen Charakteristiken untersucht. Pulsenergie, Pulswiederholungsrate und Durchmesser des Laserflecks wurden bei der Optimierung variiert. Zwei verschiedene Arten der Ablation (ein Linienscan und eine Einzelkraterablation mit fixiertem Ort der Strahlprojektion auf die Probenoberfläche) wurden miteinander verglichen.

##### *Ablationsart: bewegliche und statische Fokusposition des Laserstrahls*

In Abb. 68 werden die transienten Signale und deren Verhältnisse bei der Ablation homogener Proben mit beweglicher (Linienscan) und fixierter (Einzelkrater) Fokusposition des Laserstrahls verglichen. Infolge der Kraterentwicklung wurde ein starker Abfall des transienten Signals während der Einzelkraterablation beobachtet, dabei änderten sich die Intensitätsverhältnisse (Fraktionierung). Mögliche Mechanismen der Fraktionierung werden im Abschnitt § 4.3.4 betrachtet.

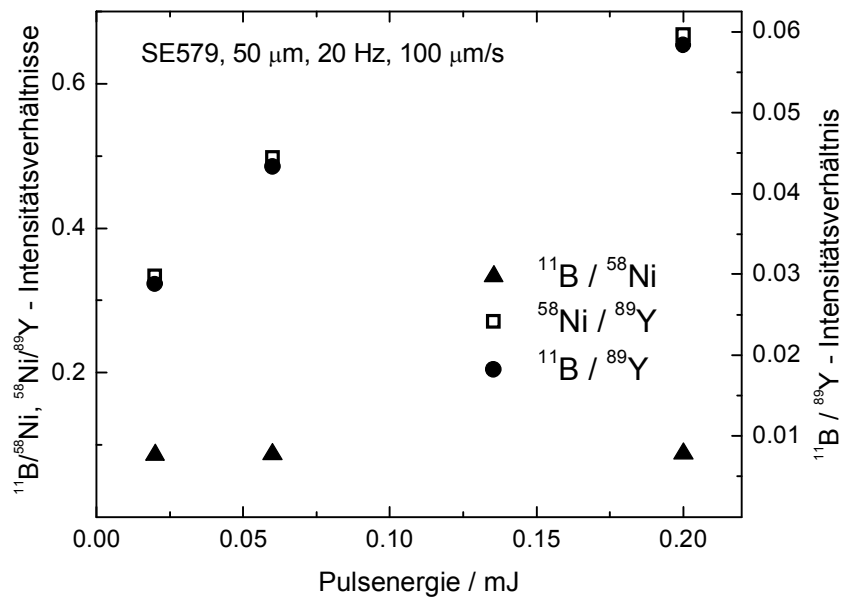


**Abb. 68:** Einfluss des Ablationsmodus auf das analytische Signal (oben) und die Intensitätsverhältnisse (unten). Pulsenergie 0.2 mJ, Kraterdurchmesser 100 µm, Pulswiederholungsrate 20 Hz.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Linienscan-Ablation für die Bestimmung der Parameter der Eichkurven besser als die Einzelkrater-Ablation eignet, da hier eine höhere Stabilität des analytischen Signals erreicht wird.

### Pulsenergie

Als entscheidende Kriterien für die Optimierung der die Abtragsrate beeinflussenden Parameter des Lasers (Pulsenergie, Pulswiederholungsrate) sollen die Signalqualität, die sich durch das Signal/Rausch-Verhältnis ergibt, und der dynamische Bereich der messbaren Signalintensität bei der Stöchiometriebestimmung herangezogen werden. Im Unterscheid zur Spurenelementanalyse kann die Abtragsrate bei der Hauptelementanalyse deutlich geringer sein, da eine hohe Empfindlichkeit der Messung hierbei nicht notwendig ist. Da kein Referenzsignal für die Korrektur der gemessenen transienten Signale bei der räumlich aufgelösten Bestimmung der Stöchiometrie der Borokarbid verwendet werden kann, sind die Forderungen an die Signalqualität in diesem Fall besonders hoch.



**Abb. 69: Einfluss der Pulsenergie auf die bei der Ablation einer ternärer YNiB-Probe gemessenen Intensitätsverhältnisse.**

Bei der Anwendung der mit einem nichtsimultanen Detektor ausgerüsteten Massenspektrometer entsteht das Problem des beschränkten dynamischen Bereiches der gleichzeitig messbaren Signalintensität. Das intensivste Signal bedingt dabei die obere Grenze der Variierung der Pulsenergie. Bei der Optimierung der Pulsenergie muss auch die Schwankung des intensivsten Signals in Betracht gezogen werden, weil Überschwingung oder Sättigung der Signalintensität zum Abbrechen der Messung führen können (hängt vom Aufbau der Elektronik und Software für die Datenspeicherung ab). Durch Messung von Isotopen mit geringerer Häufigkeit kann man den Unterschied zwischen den gemessenen Intensitäten reduzieren, jedoch ist eine solche Auswahl nicht in allen Fällen möglich, weil viele Elemente nur ein einziges Isotop besitzen. Auf diese Weise kann das Verhältnis der  $^{89}\text{Y}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale bei der Analyse der Borokarbide nach Untergrundkorrektur eine Größenordnung von  $10^3$ - $10^4$  erreichen. Dies führt zu gewissen Schwierigkeiten bei der gleichzeitigen Aufnahme beider Signale, da die Schwankung des  $^{13}\text{C}$ -Signals eine mit der Signalintensität vergleichbare Größe beträgt. Eine alternative Lösung des Problems, die von [FALK et al., 1998] vorgeschlagen wurde, besteht in der Messung der Signalintensität an den Flanken des Massenpeaks. Allerdings ist die Schwankung des an einer solchen m/z-Position gemessenen Signals infolge der Fluktuationen der Form des Massenpeaks deutlich höher als die des im Bereich des Peakmaximums gemessenen Signals, und sie entspricht damit nicht den Anforderungen der Präzisanalyse.

Außer der Ablationsrate und der Signalintensität beeinflusst auch die Pulsenergie die Intensitätsverhältnisse der gemessenen Signale (Abb. 69). Die Ursachen der Fraktionierungseffekte werden im Abschnitt § 4.3.4 erörtert. Im Hinblick auf die Optimierung lässt sich die Fraktionierung jedoch als eine zusätzliche Einflussgröße betrachten. Je nach den Verhältnissen kann sie sowohl eine positive als auch eine negative Rolle spielen. Im gegebenen Fall führt die Fraktionierung zu einer schnelleren Steigerung des geringsten Signals ( $^{11}\text{B}$ ) im Vergleich zu den Signalen der anderen Elemente. Das entspricht dem Bedarf der Analyse, der sich in einer besseren Anpassung des dynamischen Bereiches des Detektors für alle Massenlinien äußert: das geringste Signal erreicht eine höhere Intensität, während die intensiveren Signale noch messbar sind (keine Detektorsättigung).

Für die untersuchten Materialien wurde keine ausgeprägte Abhängigkeit der Signalschwankung von der Pulsenergie gefunden. Der Unterschied betrug etwa 1% der relativen Signalschwankung, die die Größe von 5-25% betrug.

Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Gründe und unter Anwendung einer Reihe externer Standards wurde nach der Optimierung anderer Parameter diejenige Pulsenergie für die Analyse ausgewählt, für welche die Intensität des  $^{89}\text{Y}$ -Signals bei der Ablation der Probe mit dem höchsten Y-Gehalt ~60% des maximalen messbaren Werts erreichte.

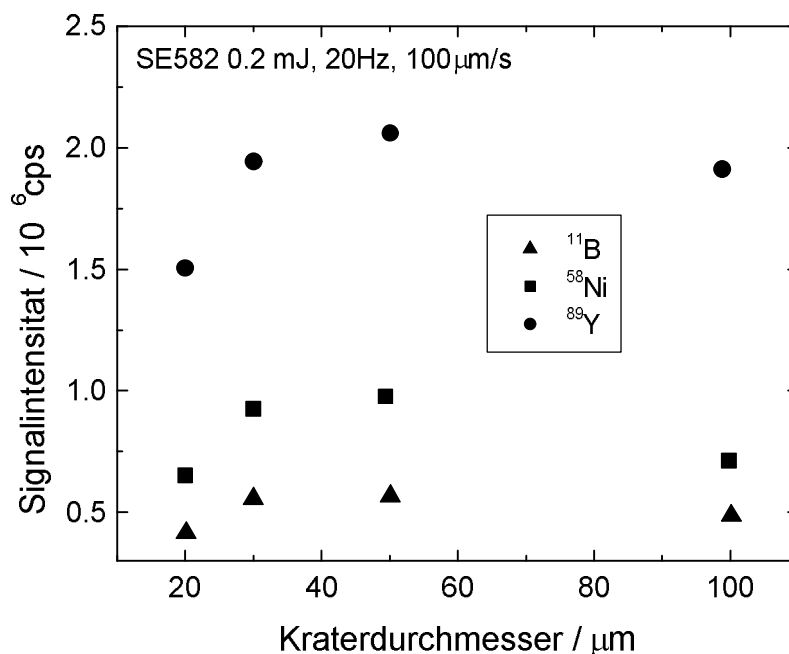


Abb. 70: Zusammenhang zwischen Kraterdurchmesser und gemessener Signalintensität bei der Rasterablation einer ternären YNiB-Probe.

#### Kraterdurchmesser (Laserfleckgröße)

Die Variierung des Kraterdurchmessers bei konstanter Pulsenergie hat nur einen relativ geringen Einfluss auf die Signalintensitäten bei der Rasterablation (Abb. 70). Für große

Laserflecken und dementsprechend kleinere Werte der Leistungsdichte der Laserstrahlung hängt die Menge des pro Schuss ablatierten Materials von der Leistungsdichte ab. Bei einem kleinen Durchmesser des Laserflecks und einer hohen Leistungsdichte bleibt die Dicke der pro Schuss abgetragenen Schicht der Probe konstant, dadurch ist die Menge des ablatierten Materials der exponierten Oberfläche proportional. Dies kann als eine mögliche Erklärung für die extreme Abhängigkeit der Signalintensität vom Durchmesser des Laserflecks betrachtet werden.

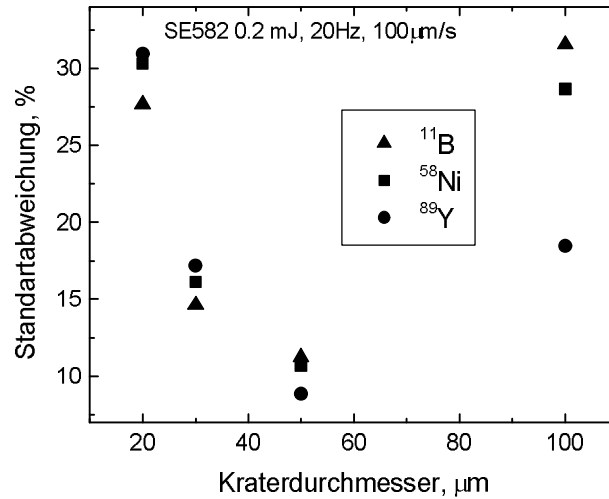


Abb. 71: Zusammenhang zwischen Kraterdurchmesser und Signalschwankung bei der Rasterablation einer ternären YNiB-Probe.

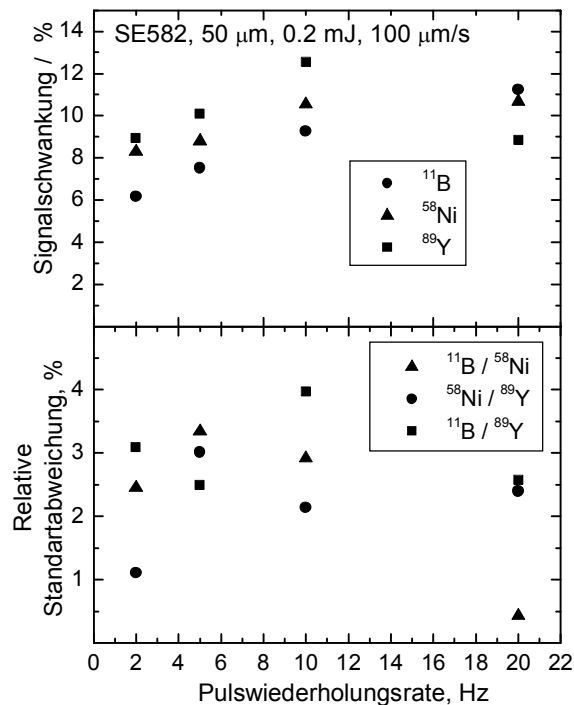


Abb. 72: Einfluss der Pulswiederholungsrate auf die Signalschwankung bei der Rasterablation einer ternären YNiB-Probe.

Die Schwankungen des transienten Signals hängen indirekt von der Signalintensität ab (Abb. 71). Die kleinste Schwankung entspricht demjenigen Durchmesser des Laserflecks, bei dem die Signalintensität ihr Maximum erreicht.

#### *Pulswiederholungsrate*

Der Zusammenhang zwischen der Schwankung der Signalintensität sowie der relativen Standardabweichung der Intensitätsverhältnisse und der Pulswiederholungsrate bei der Rasterablation der Borokarbiden ist nichtlinearer Natur (Abb. 72). Es gibt keine befriedigende Erläuterung dafür, vermutlich lässt sich ein solches Verhalten der Signalschwankung durch die Änderung der Größenverteilung der Partikel im laserinduzierten Aerosol erklären. Die Beziehung zwischen der absoluten Signalintensität und der Pulswiederholungsrate für alle Analyten bleibt dabei linear.

#### 4.3.3. Kalibrationsverfahren mit Anwendung synthetischer Standards

Die durch die Anwendung der synthetischen Referenzproben erhaltene Eichkurve zeigt keine eindeutige Beziehung zwischen der Signalintensität und der Konzentration des Analyten (Abb. 73a). Die Ablation der Y,Ni-Borokarbide mittels 266 nm Lasers ist matrix-abhängig. Die Matrixeigenschaften beeinflussen die Signalintensität sowohl durch die matrix-abhängige Ablationsrate als auch durch die Effektivität der Atomisierung und Ionisierung des ablatierten Materials infolge der Unterschiede in der Verteilung der Partikelgröße [JEONG et al., 1999; GUILLONG und GÜNTHER, 2002; GUILLONG et al., 2003; KUHN und GÜNTHER, 2003].

Infolge der fehlenden Möglichkeit zum Einsatz eines internen Standards wurde die Kalibrationskurve für die Beziehung zwischen den Intensitäts- und Konzentrationsverhältnissen aufgestellt (Abb. 73b). Die gute Linearität der Kalibrationskurve bewies die Unabhängigkeit der Empfindlichkeitsfaktoren von der Probenzusammensetzung für die ausgewählten Messbedingungen bei der Analyse der Y,Ni-Borokarbide, weshalb die Abtragsrate als Hauptfaktor der matrix-abhängigen Ablation [SHANNON et al., 1995; HORN et al., 2001] vermutet wird. Allerdings ist die erhaltene Genauigkeit der Bestimmung (~5-20% RSD) unzureichend für eine Präzisionsanalyse. Um eine befriedigende Präzision zu erreichen, sollte man die pro Schuss ablatierte Menge der Probe kontrollieren und die Schwankung des Messsignals durch eine Filtrierung des Aerosols unterdrücken.

Die gleiche Kalibrationskurve wurde für die Ergebnisse der Einzelschussmessungen aufgestellt (Abb. 73c). Als analytisches Signal wurde die integrierte Intensität der Einzelschussantwort verwendet (Abb. 73d).

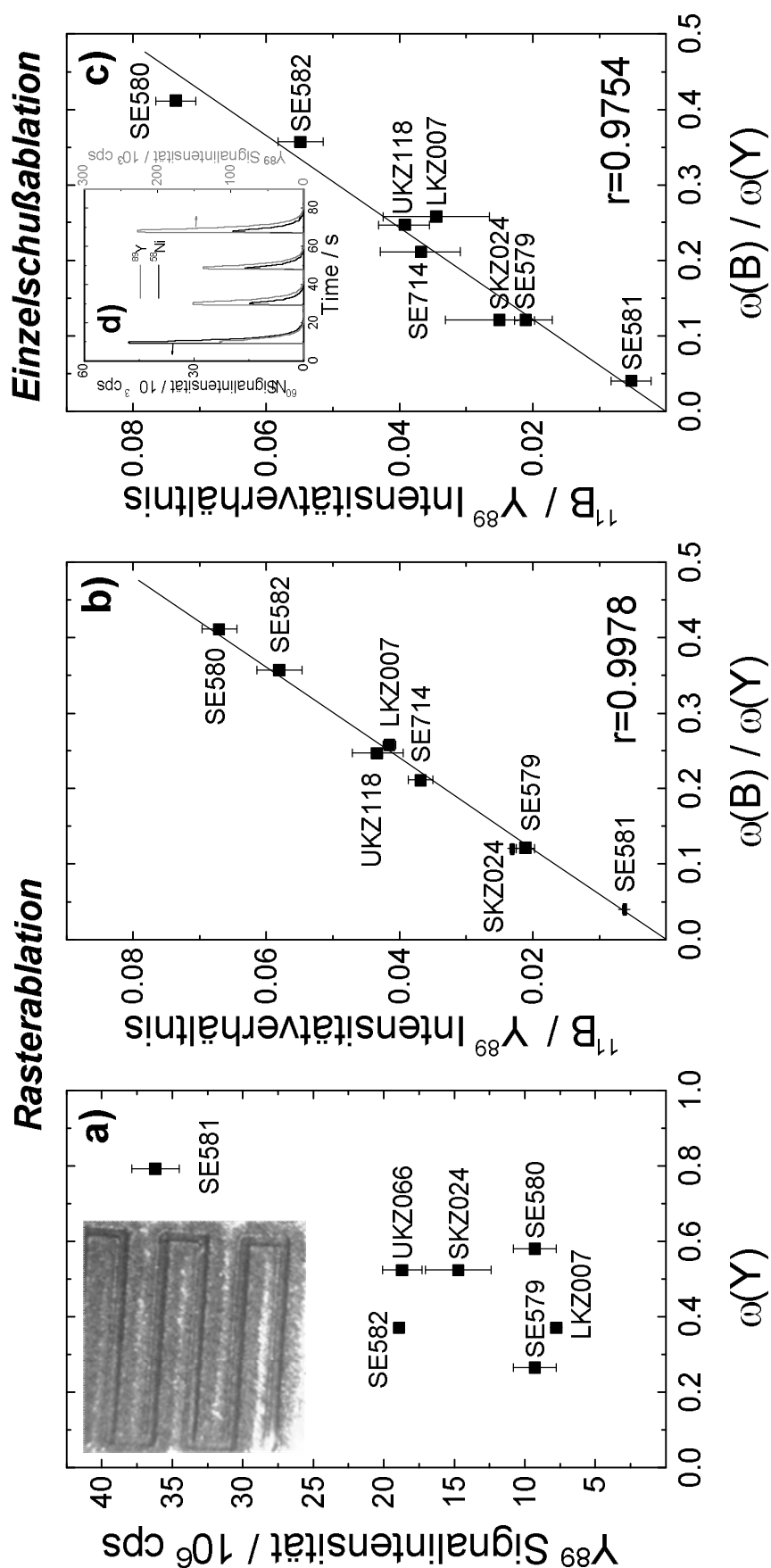


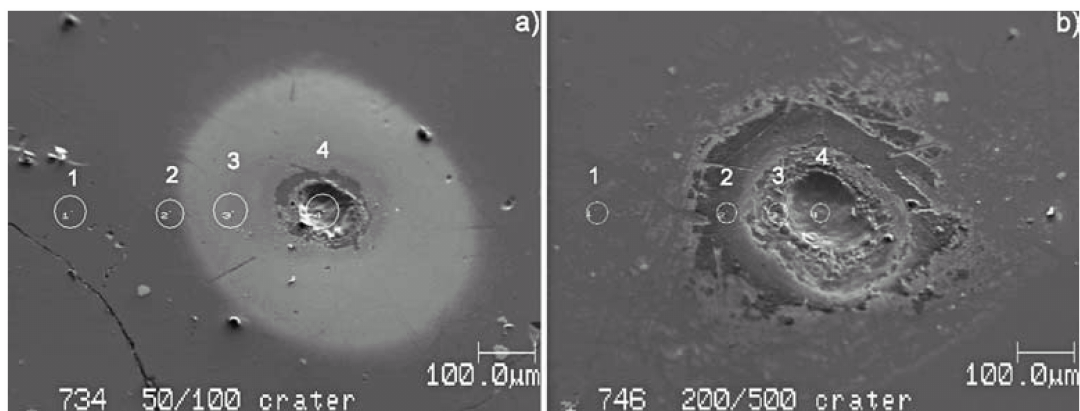
Abb. 73: Kalibrationsverfahren für die Stöchiometriebestimmung binärer, ternärer und quaternärer YNi/XNiB-Proben. a) Intensitäts-Konzentrations-Beziehung; b) Intensitätsverhältnis-Konzentrationsverhältnis für die Rasterablation; c) Intensitätsverhältnis-Konzentrationsverhältnis für die integrale Intensität der Einzelerschussantwort; d) Reproduzierbarkeit der Einzelerschussantwort. Messbedingungen: Pulsenergie 1.4 mJ; Durchmesser des Laserflecks 50  $\mu\text{m}$ ; laterale Geschwindigkeit 100  $\mu\text{m/s}$ ; Pulswiederholungsrate 20 Hz

Die Schuss-zu-Schuss-Abweichung der Einzelschussantwort ist deutlich höher als die Schwankung des transienten Signals bei der kontinuierlichen Ablation. Dabei ist die Qualität der Kalibrierung, die sich über Korrelationskoeffizient stellt dar, im Vergleich mit Rasterablation merklich geringer.

#### 4.3.4. Untersuchung der Fraktionierungseffekte

Wie schon beim Vergleich der Ablationsverfahren mit beweglicher und statischer Fokusposition des Laserstrahls in § 4.3.2 demonstriert wurde, ändern sich die Intensitätsverhältnisse der transienten Signale der Hauptelementen während der Messung (Fraktionierung).

Um die Ursachen der Fraktionierung aufzuklären, wurde die Zusammensetzung des Kraterbodens und des um den Krater herum redepositionierten Materials mittels Auger-Elektronenspektrometrie (AES) durchgeführt [BAUNACK et al., 2002].



**Abb. 74:** SEM-Aufnahme der nach verschiedener Anzahl an Laserschüssen erhaltenen Krater bei der Ablation einer  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe. a) 50 µm, 100 Schüsse; b) 200 µm, 500 Schüsse.

Als Objekt wurde eine gut charakterisierte  $\text{YNiBC}$ -Probe vom 1221-Typ verwendet. Zwei Krater von 50 und 200 µm Durchmesser wurden dementsprechend nach 100 und 500 Ablationsschüssen erhalten (Abb. 74). Die dabei aufgenommenen transienten ICP-MS-Signale und deren Verhältnisse sind in Abb. 75 dargestellt. An den mit dem Kreis bezeichneten Orten wurden AES-Tiefenprofile der Konzentrationsverteilung der Hauptelemente gemessen.

Während das Intensitätsverhältnis der  $^{11}\text{B}/^{60}\text{Ni}$  Signale im Laufe des Ablationsprozesses nahezu konstant bleibt, ändern sich die  $^{11}\text{B}/^{89}\text{Y}$  und  $^{60}\text{Ni}/^{89}\text{Y}$ -Intensitätsverhältnisse bis zu ~20% für den mit 500 Schüssen erzeugten Krater.

Es wurde durch die AES-Untersuchung festgestellt, dass sowohl der Kraterboden als auch die nicht-exponierte Oberfläche mit einer dünnen Oxidschicht bedeckt sind. Nach der Abtragung der Oxidschicht durch Ionensputtern im AES-Gerät wurde kein Unterschied zwischen der



Zusammensetzung des abgeschmolzenen Probenmaterials am Kraterboden und der nicht-exponierten Oberfläche festgestellt. Da keine Beweise des inkongruenten Charakters der Ablation gefunden werden konnten, muss man die Fraktionierungseffekte auf Transportphänomene und ungleichmäßige ICP-Anregung von Aerosolpartikeln zurückführen. Unter *Transportphänomenen* versteht man hier vor allem eine Umverteilung der Probenkomponenten im Transportgas während der Bildung der Aerosolpartikel aus der laserinduzierten Plasmawolke und eine nachfolgende Redepositionierung der entstehenden Partikel.

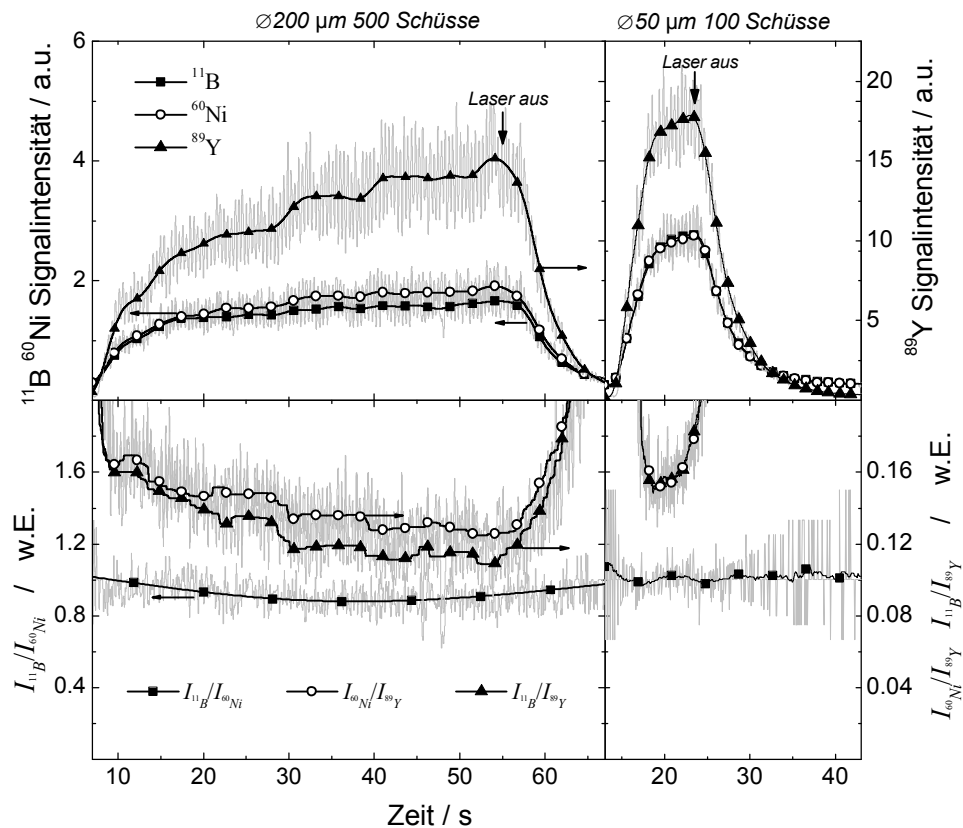


Abb. 75: Transiente Signale bei der Ablation einer  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe mit 100 und 500 Schüssen und verschiedenem Durchmesser des Laserflecks.

Zusätzlich wurde die Tiefenverteilung der Hauptelemente in der Schicht des redeponierten Probenmaterials untersucht (Abb. 76). Der Vergleich der gemessenen Tiefenprofile zeigt, dass die Verteilung der Elemente sowie die Schichtdicke stark von der Ablationszeit abhängig sind. Die Zusammensetzung der nach der längerer Ablation erhaltenen Schicht des redeponierten Materials (Abb. 76b) unterscheidet sich deutlich von den nach kurzzeitiger Ablation (Abb. 76a) und thermischer Behandlung (1 Stunde) der nicht-exponierten Probenoberfläche (Abb. 76c). Der Unterschied spiegelt sich vor allem in einer Anreicherung der

Schicht des redepositionierter Materials mit Kohlenstoff wieder. Außerdem wurde gefunden, dass das Y/Ni-Verhältnis im oberflächennahen Bereich der nach längerer Ablation erhaltenen Schicht umgekehrt zu dem in der Bulkprobe ist. Die Tiefenverteilung von Bor und Kohlenstoff in verschiedenen chemischen Formen ist in Abb. 77 dargestellt.

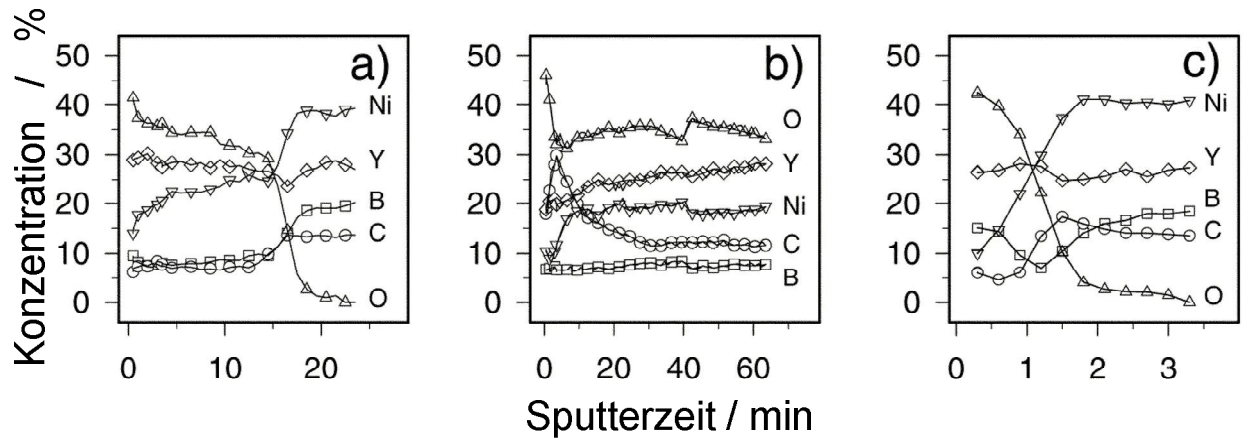


Abb. 76: AES-Tiefenprofile der um den Ablationskrater herum (a,b) und nach der thermischen Behandlung der nicht-exponierten Oberfläche (c) erhaltenen Oxidschichten: a) am Ort „3“ Abb. 74a; b) am Ort „2“ Abb. 74b; c) thermisch behandelte Oberfläche.

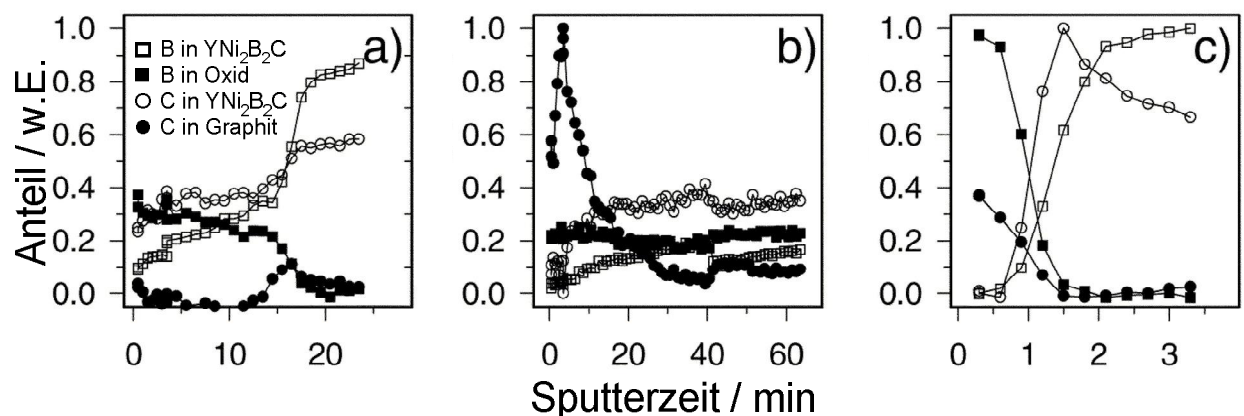


Abb. 77: AES-Tiefenprofile der Bor- und Kohlenstoffverteilung, die den gleichen Messungen in Abb. 76 entsprechen, mit Berücksichtigung der Form der chemischen Bindung dieser Elemente.

Die Dicke der Oxidschicht sowie deren Abhängigkeit von der Zeit weisen auf das Vorhandensein von Sauerstoffspuren im Ablationsmedium hin.

Ausgehend aus den oben angeführten Ergebnissen kann man als möglichen Mechanismus für den Einfluss der Kraterentwicklung die Änderung der Parameter des laserinduzierten Plasmas (z.B. Temperatur und Geschwindigkeitsverteilung der laserinduzierten Spezies) vorschlagen. Dies ergibt sich aus der Änderung der Kinetik der Kondensation des ablatierten Materials über dem Ort der Ablation, was die Größenverteilung der Partikel des laserinduzierten Aerosols und dadurch die ICP-MS-Signale beeinflusst [GUILLONG und GÜNTHER, 2002].

### 4.3.5. Profilierung einer Schmelzzone in einer einkristallinen <1221>-HoNiBC-Probe

Die Information über die Verteilung der Komponenten in der Schmelzzone ist wichtig für die Optimierung des Prozesses der Kristallzüchtung. Die Verteilung hängt sowohl von den Materialeigenschaften als auch von den Parametern des Züchtungsprozesses (Zonentemperatur,

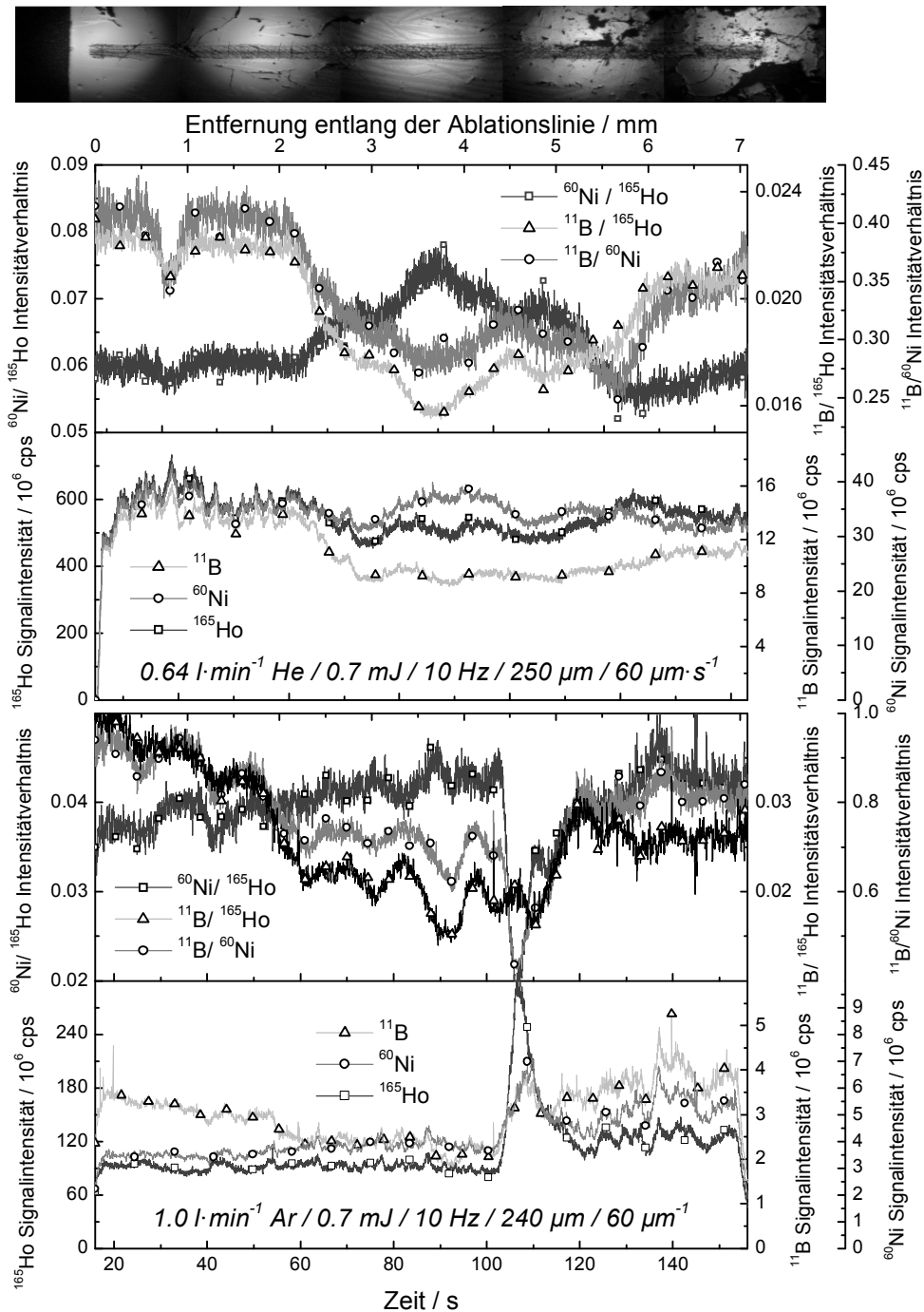


Abb. 78: Transiente Signale der Hauptelemente bei Rasterablation (Linienscan) einer HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C-Probe entlang des Gradienten der Konzentrationsänderung.

Ziehgeschwindigkeit, Rotationsgeschwindigkeit usw.) ab und bedingt die Qualität des gewachsenen Kristalls [BEHR et al., 2000; TAKEYA et al., 1996]. Damit sich die Verteilung während der Abkühlung nicht verändert, sollen die Proben schnell abgekühlt („eingefroren“) werden.

Um die Anwendbarkeit der Laserablation-ICP-Massenspektrometrie für die Charakterisierung solcher Objekte aufzuklären, wurde die Untersuchung der Verteilung der Hauptelementen einer HoNiBC-Probe in verschiedenen Gasmedien (Ar und He) durchgeführt.

Die erhaltenen Profile der transienten Signale sowie die der Intensitätsverhältnisse sind in Abb. 78 dargestellt. Der Signalverlauf der Intensitätsverhältnisse liefert eine erste Vorstellung von Stöchiometrieänderungen in der Probe. Die absoluten Signalintensitäten sollten wegen der Unkompaktheit (Porosität, Rissbildung) der Probe und Abweichungen der Oberflächeneigenschaften an verschiedenen Positionen der Probenoberfläche auf die 100%-Bedeckung normiert werden. Da die Schwankung des Signals merklich geringer ist als die mit einer Inhomogenität der Probe verbundene, lässt sich die Quantifizierung der Messergebnisse unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse anderer analytischer Verfahren durchführen. So können Informationen über die Konzentration für 2-3 Orte der Probe (z.B. am Rand und in der Mitte des untersuchten Bereiches) genutzt werden um das Konzentrationsprofil des untersuchten Bereiches der Probe zu berechnen.

Die Anwendung von Helium als Ablationsmedium bringt gewisse Vorteile im Vergleich zum Argon. Dies zeigt sich in den schärferen Profilen der Intensitätsverhältnisse trotz der gestiegenen Verzerrung der Signalform infolge der geringeren Gasflussrate durch die Ablationszelle. Bei der Ablation in Helium wirken sich die Defekte im Probenmaterial (Risse, Poren) in verringertem Masse auf die gemessenen Intensitätsverhältnisse aus.

Die bei der Anwendung von Helium erhaltenen lateralen Profile der Intensitätsverhältnisse stimmen mit den theoretischen Vorstellungen über die Elementverteilung bei der Kristallzüchtung mit zwei gegenläufigen Kristallisationsfronten überein.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine allgemeine Behandlung für die Interpretation von transienten Signalen bei der räumlich aufgelösten Analyse mittels Scanning-LA-ICP-MS entwickelt. Das analytische Signal wurde als eine Superposition der Antworten auf jeden einzelnen Laserschuss dargestellt. Die Form der Funktion, die die Antwort auf einen einzelnen Laserschuss beschreibt, wurde dabei als unverändert von Schuss zu Schuss angenommen. Die Hauptaufgabe der räumlich aufgelösten Analyse, die in der Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils besteht, wurde mathematisch als die Folge zweier inverser Probleme formuliert.

Die Lösung des ersten inversen Problems, das den Einfluss des Transportsystems auf das analytischen Signals berücksichtigt, erfordert die Kenntnis der Form der Einzelschussantwort. Eine flexible analytische Darstellung der die Einzelschussantwort beschreibenden Funktion wurde vorgeschlagen. Die intensiven Parameter, die den Verlauf der Einzelschussfunktion bedingen, wurden mit den apparativen Größen des Transportsystems verbunden, dadurch wurde die Rolle des Volumens der Ablationszelle bei der räumlich aufgelösten Analyse aufgeklärt. Der extensive Parameter der Einzelschussfunktion stellt eine Größe dar, die der pro Schuss ablatierten Menge des Analytes proportional ist. Die Lösung des ersten inversen Problems bestand in der Auffindung des Zeitprofils dieses Parameters aus transienten Messdaten mittels regularisierter multiparametrischer Regression. Durch die Anwendung des erhaltenen Zeitprofils des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion konnte die erreichbare räumliche Auflösung merklich (bis 50%) verbessert werden. Dies macht die Anwendung einer reduzierten Flussrate des Trägergases in der Ablationszelle beim Einsatz von Helium als Ablationsmedium ohne Verlust der räumlichen Auflösung möglich.

Das durch die Umwandlung des gemessenen transienten Signals erhaltene Zeitprofil des extensiven Parameters der Einzelschussfunktion wurde darauf als Eingabevektor für die Lösung des zweiten invertierten Problems eingesetzt. Die Geometrie des Laserstrahls und die Ablationskinetik wurden dabei berücksichtigt. Um die Form der Kernfunktion der inversen Faltung zu definieren, wurden die Modelle der Informationserfassung bei der Scanning-LA-ICP-MS für die laterale Profilierung der Konzentrationsverteilung und Tiefenprofilanalyse entwickelt.

Die Überlappung der Flecke von aufeinander folgenden Laserschüssen bei der lateralen Profilanalyse mittels Scanning-LA-ICP-MS wurde als die Quelle zusätzlicher Information bei der Wiederherstellung des Konzentrationsprofils betrachtet. Dies wurde mathematisch durch

die inverse Faltung des Integrals des Konzentrationsprofils und der die Geometrie des Laserflecks charakterisierenden Funktion dargestellt.

Das Modell der Evolution der Kraterform während der Kratervertiefung bei der kontinuierlichen Punktablation wurde für den Laser mit flachem Profil („flat-top“) der radialen Intensitätsverteilung vorgeschlagen. Die Einflüsse der nichtzylindrischen Form der exponierten Krateroberfläche sowie der Defokussierung des Laserstrahls wurden dafür separat betrachtet. Die Effekte der Fokussierung des Laserstrahls bei der Tiefenprofilanalyse wurden durch die Anwendung der Abhängigkeit des Strahldurchmessers (und folglich der Leistungsdichte) von der Entfernung vom Brennpunkt und dem Zusammenhang zwischen Ablationsrate und Leistungsdichte erklärt.

Die Probenorientierung hinsichtlich des Laserstrahls wurde als eine mögliche Quelle des systematischen Messfehlers bei der Tiefenprofilanalyse charakterisiert.

Der Einfluss apparativer Größen auf die Tiefenauflösung und die Genauigkeit der Schichtdickebestimmung wurde bei der Tiefenprofilanalyse verschiedener Ti-haltiger Schutzschichten ausführlich untersucht. Matrix-abhängige Ablationsraten wurden bei der Ablation dieser Schichten mit verschiedenen Lasertypen beobachtet. Es wurde auch festgestellt, dass das Ausmaß dieser Effekte von Pulsenergie und Wellenlänge der Laserstrahlung abhängig ist.

Ähnliche Kennwerte wurden für die LA-ICP-MS als Methode für die Schichtdickenbestimmung im Vergleich mit der GD-OES und der Kalottenschlifftechnik erhalten. Die Unsicherheit der Bestimmung wurde zu 3-20% (5-7% durchschnittlich) ermittelt, was die meisten Nachfragen befriedigt.

Der Einfluss des Oberflächenzustandes der Proben auf das analytische Signal bei der Analyse mittels Rasterablation wurde für verschiedene Materialtypen (Glas und Al,Si-Legierung) untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass sich die Intensität des gemessenen Signals für die beiden untersuchten Materialtypen je nach der Oberflächenrauigkeit stark unterscheidet. Wiederholte Ablation entlang der gleichen Scanlinie reduziert den Unterschied infolge einer Modifizierung der Probenoberfläche während des vorangehenden Scans. Mehrere Vorablationscans könnten je nach der Tiefe der gestörten oberflächennahen Schicht notwendig sein, um den Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu beheben. Die möglichen Ursachen der beobachteten Effekte wurden erörtert.

Die Anwendbarkeit der LA-ICP-MS für die Bestimmung der Stöchiometrie von supraleitenden Seltenerd-Nickel-Borokarbiden wurde aufgeklärt. Der Einfluss der Parameter des Laserstrahls auf die Messergebnisse wurde untersucht, um die Messbedingungen zu

optimieren. Eine Reihe von binären und ternären Standards wurde synthetisiert und mit verschiedenen analytischen Verfahren charakterisiert, um eine repräsentative Kalibrationskurve erhalten zu können. Es wurde festgestellt, dass der Zusammenhang zwischen der Konzentration des Analyten und der dafür gemessenen Intensität infolge des starken Einflusses der Matrixeigenschaften auf den Ablationsprozess für die untersuchten Materialien nichtlinear ist. Deshalb wurde ein Kalibrationsverfahren unter Anwendung relativer Größen (Intensitäts- und Konzentrationsverhältnisse) vorgeschlagen. Dabei ergab die erhaltene relative Unsicherheit der Bestimmung der absoluten Konzentration Werte von 5-20%, was für eine Präzisionsanalyse unzureichend ist.

Fraktionierungseffekte wurden bei der Analyse der (SE)Ni-Borokarbide beobachtet. Die Verhältnisse der gemessenen Signalintensitäten hängen von der Energie der Laserpulse ab. Überdies ändern sich die Verhältnisse bei kontinuierlicher Punktablation infolge der Entwicklung des Ablationskraters. Eine Untersuchung der Zusammensetzung des Kraterbodens sowie des redepositionierten Materials wurde mittels Auger-Spektrometrie durchgeführt. Die Ergebnisse der AES-Untersuchung zeigten, dass die Ablation der (SE)-Borokarbide kongruent ist, somit wurden die Fraktionierungseffekte auf Prozesse bei der Bildung der Aerosolpartikel in der Wolke des laserinduzierten Plasmas und den weiteren Transport der entstanden Partikel zur ICP-Fackel zurückgeführt.

Eine laterale Profilierung der Elementverteilung entlang des Längsschnitts einer eingefrorenen Schmelzzone wurde für eine  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Probe in Ar und He als Ablationsmedium durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass das Gasmedium einen starken Einfluss auf die Form der gemessenen Profile der Signalintensität und der Intensitätsverhältnisse hat. Der mit den theoretischen Vorstellungen konsistente Verlauf des Profils der Elementverhältnisse wurde nur beim Einsatz des Heliums erhalten. Als Grund dafür wurde die Verringerung des Einflusses der Unkompaktheit der Probe (Rissen, Poren) auf die Intensitätsverhältnisse und bessere Bedingungen bei der Bildung des laserinduzierten Aerosols im Fall von He als Ablationsmedium vorgeschlagen. Unter Verwendung zusätzlicher Information, die man durch den Einsatz anderer analytischen Methoden erhalten kann, lässt sich eine Quantifizierung der erhaltenen Messdaten durchführen.

Für eine weitere Entwicklung des in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Modells für die Interpretation transienter Signale bei der räumlich aufgelösten Analyse mittels LA-ICP-MS sollten sowohl eine Präzisierung der mathematischen Modelle und die Vereinfachung des Quantifizierungsprozesses vorgenommen als auch gerätetechnische

Einflussgrößen eliminiert oder charakterisiert werden, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu verbessern.

Für die Präzisierung der Modelle ist die Information über die Kraterentwicklung unter verschiedenen Ablationsbedingungen für verschiedene Materialtypen notwendig. Außerdem sollte die Beschränkung des Ausstreuungswinkels des laserinduzierten Plasmas in Betracht gezogen werden. Auch der Einfluss der Größenverteilung der Partikel des entstehenden Aerosols auf die Transport- und Ionisierungseffektivität sollte berücksichtigt werden.

Eine Herangehensweise an die Routinenanalyse mit hoher räumlicher Auflösung könnte in der Anwendung von Referenzproben mit bekannter Konzentrationsverteilung bestehen, womit das Profil der Übergangsfunktionen vom Konzentrationsprofil zum transienten Signal aus Messdaten berechnen werden kann. Dies scheint die einfachste Lösung des Problems aus der Vielzahl vorgeschlagener, oft komplizierter, Ansätze zu sein. Die Anforderungen an die dazu notwendigen Referenzproben werden formuliert.

Weitere Untersuchungen des Einflusses der Signalqualität auf die Genauigkeit der Wiederherstellung des wahren Konzentrationsprofils sind notwendig. Dabei sollte eine Optimierung der verwendeten Algorithmen für die Lösung des invertierten Problems durchgeführt werden.

Zusätzlich sind gerätetechnische Maßnahmen notwendig, um die Signalschwankung zu reduzieren. Vor allem betrifft dies eine Filtrierung des laserinduzierten Aerosols, wodurch sich der Einfluss größerer Partikel auf das Signal reduzieren lassen könnte.



## Literaturverzeichnis

- ADROJA, D.T. et al. (1994): Superconductivity in the Y-Pd-B-C System. - *Physica C* **229**, S.193-196
- AFANASIEV, Y. V. et al. (2000): Extended 2-Temperature Model of Laser-Ablation of Metals.- In: HIGH POWER LASER ABLATION III PHIPPS, C. R. (Hrsg.), Spie-Int Society Optical Engineering, S.349-354
- ALEXANDER, M.L. et al. (1998): Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, S.255-261
- ALLEN, L.A. et al. (1998): Trace Elemental Analysis of Metals by Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma Time-of-Flight Mass-Spectrometry. - *Phys. Status Solidi A* **167**, S.357-364
- ANDERSON, D.R. et al. (1995): Depth Profile Studies Using Laser-Induced Plasma Emission-Spectrometry. - *Appl. Spectrosc.* **49**, S.691-701
- ANISIMOV, S.I.; LUKYANCHUK, B. S. (2002): Selected Problems of Laser-Ablation Theory. - *Usp. Phys. Nauk* **45**, S.293-324
- ANISIMOV, S.I.; MEYERTERVEHN, J. (2000): Hydrodynamics and Kinetics of Condensed Matter Evaporation. - *High Temp. High Press.* **32**, S.511-520
- ARNOLD, N.; LUKYANCHUK, B.; BITYURIN, N. (1998): A Fast Quantitative Modeling of Ns Laser-Ablation Based on Nonstationary Averaging Technique. - *Appl. Surf. Sci.* **129**, S.184-192
- ARROWSMITH, P.; HUGHES, S. K. (1988): Entrainment and Transportation of Laser Ablated Plume for Subsequent Elemental Analysis. – *Appl. Spectrosc.* **42**, S.1231-1239
- BAKER, S.A.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. (1998): Investigation of Light-Scattering for Normalization of Signals in Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Appl. Spectrosc.* **52**, S.154-160
- BAUNACK, S. et al. (2002): Characterization of Laser-Irradiated YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Surfaces by Auger-Electron Spectroscopy. - *Anal. Bioanal. Chem.* **374**, S.681-684
- BEAUCHEMIN, D. (2000): Current Status of ICP-MS.- In: Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, BEAUCHEMIN, D. et al. (Hrsg.), Elsevier Science, Amsterdam, S.1-212
- BECKER, J.S. et al. (1996): Trace and Surface-Analysis of Ceramic Layers of Solid Oxide Fuel-Cells by Mass-Spectrometry. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, S.626-632
- BECKER, J.S.; DIETZE, H. J. (1998): Inorganic Trace Analysis by Mass Spectrometry. - *Spectrochim. Acta, Part B* **53**, S.1475-1506

- BECKER, J.S.; TENZLER, D. (2001): Studies of LA-ICP-MS on Quartz Glasses at Different Wavelengths of a Nd:YAG Laser. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**, S.637-640
- BEHR, G. et al. (1999): Phase-Relations and Superconducting Properties of the Y-Ni-B-C System. - *J. Mater. Res.* **14**, S.16-23
- BEHR, G. et al. (2000): Crystal-Growth of High-Melting Multicomponent Rare Earth-Transition Metal Intermetallic Compounds from the Melt. - *Cryst. Res. Tech.* **35**, S.461-472
- BERTERO, M.; DE MOL, C.; PIKE, E. R. (1988): Linear Inverse Problems with Discrete Data: II. Stability and Regularization. – *Inv. Probl.* **4**, S.573-594
- BI, M. et al. (2000a): Study of Solution Calibration of NIST Soil and Glass Samples by Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Appl. Spectrosc.* **54**, S.639-644
- BI, M. et al. (2000b): Profiling of Patterned Metal Layers by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). - *Appl. Surf. Sci.* **158**, S.197-204
- BITTERLICH, H. et al. (2000): Single-Crystal Growth of  $Tb_{0.4}Y_{0.6}Ni_2B_2C$  Compounds by the Floating-Zone Method. - *J. Cryst. Grows* **213**, S.319-327
- BITYURIN, N.; MALYSHEV, A. (1998): UV-Laser Ablation of Absorbing Dielectrics by Ultra-Short Laser- Pulses. - *Appl. Surf. Sci.* **129**, S.199-205
- BLEINER, D.; GÜNTHER, D. (2001): Theoretical Description and Experimental Observation of Aerosol Transport Processes in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16**, S.449-456
- BLEINER, D.; HAMETNER, K.; GÜNTHER, D. (2000a): Optimization of a Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass-Spectrometry System for Short Transient Signal Acquisition. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **368**, S.37-44
- BLEINER, D. et al. (2000b): Depth Profile Analysis of Various Titanium-Based Coatings on Steel and Tungsten Carbide Using Laser-Ablation Inductively- Coupled Plasma - Time-of-Flight Mass-Spectrometry. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **368**, S.221-226
- BLOEMBERGEN, N. (1994): Laser-Material Interactions - Fundamentals and Applications.- In: LASER ABLATION: MECHANISMS AND APPLICATIONS **II**, MILLER, J. C.; GEOHEGAN, D. B. (Hrsg.), AIP Press, S.3-10
- BOLSHOV, M. (2002): Surface Analysis by Laser Ablation.- In: Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications BUBERT, H.; JENETT, H. (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, S.231-239
- BORISOV, O.V. et al. (1999): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Study of Non-Linear Calibration Behavior During Laser Ablation of Binary Cu-Zn Alloys. - *Spectrochim. Acta, Part B* **54**, S.1351-1365

- BORISOV, O.V.; MAO, X.; RUSSO, R. E. (2000): Effects of Crater Development on Fractionation and Signal Intensity During Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - *Spectrochim. Acta, Part B* **55**, S.1693-1704
- BUBERT, H.; JENETT, H. (Hrsg.) (2002): Surface and Thin Films Analysis: Principles, Instrumentation, Applications. Wiley-VCH, Weinheim
- BULGAKOV, A.V.; BULGAKOVA, N. M. (1999): Thermal-Model of Pulsed-Laser Ablation under the Conditions of Formation and Heating of a Radiation-Absorbing Plasma. - *Quantum. Electron.* **29**, S.433-437
- BULGAKOVA, N.M.; BULGAKOV, A. V. (2001): Pulsed-Laser Ablation of Solids - Transition From Normal Vaporization to Phase Explosion. - *Appl. Phys. A* **73**, S.199-208
- CALLIES, G. et al. (1998): Modeling of the Expansion of Laser-Evaporated Matter in Argon, Helium and Nitrogen and the Condensation of Clusters. - *Appl. Surf. Sci.* **129**, S.134-141
- CAMPBELL, A.J.; HUMAYUN, M. (1999): Trace Element Microanalysis in Iron Meteorites by Laser Ablation ICPMS. - *Anal. Chem.* **71**, S.939-946
- CHAN, G.C. et al. (2001): Investigation of Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy Using Laser Ablation and Solution Nebulization -- Effect of Second Ionization Potential. - *Spectrochim. Acta, Part B* **56**, S.77-92
- CHAN, W.T.; MAO, X. L.; RUSSO, R. E. (1992): Differential Vaporization during Laser Ablation Deposition of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Materials. – *Appl. Spectrosc.* **46**, S.1025-1031
- CHAN, W.T. et al. (1998): Effects of Gas Environment on Picosecond Laser-Ablation. - *Appl. Surf. Sci.* **129**, S.269-273
- CHEN, Z. (1999): Inter-Element Fractionation Correction in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**, S.1823
- CHENERY, S. et al. (1995): Determination of the Three-Dimensional Distributions of Precious Metals in Sulphide Minerals by Laser Ablation Microprobe--Inductively Coupled Plasma--Mass Spectrometry (LAMP--ICP--MS). - *Chem. Geol.* **124**, S.55-65
- CROMWELL, E.F.; ARROWSMITH, P. (1995): Fractionation Effects in Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Appl. Spectrosc.* **49**, S.1652-1660
- DAWSON, P.H.; WHETTEN, N. R. (1969): Mass Spectrometry Using RF Quadrupole Fields. - *Adv. Electron. Electron Phys.* **27**, S.59-185
- DE RIDDER, F. et al. (2002): An Improved Multiple Internal Standard Normalisation for Drift in LA-ICP-MS Measurements. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17**, S.1461-1470
- DOBNEY, A.M. et al. (2000): Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry As a Tool for Studying Heterogeneity Within Polymers. - *Anal. Chim. Acta* **423**, S.9-19

- DOWSETT, M. G. (1997).- In: Secondary Ion Mass Spectrometry BENNINGHOVEN, A.; HAGGENHOF, B.; WERNER, H. W. (Hrsg.), Wiley, Chichester, S.355
- DUCREUX-ZAPPA, M.; MERMET, J. M. (1996): Analysis of Glass by UV Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part 1. - *Spectrochim. Acta*, Part B **51**, S.321
- EGGINS, S.M.; KINSLEY, L. P. J.; SHELLEY, J. M. G. (1998a): Deposition and Element Fractionation Processes during Atmospheric-Pressure Laser Sampling for Analysis by ICP-MS. - *Appl. Surf. Sci.* **129**, S.278-286
- EGGINS, S.M. et al. (1998b): The Composition of Peridotites and Their Minerals: a Laser-Ablation ICP-MS Study. - *Earth Planet. Sci. Lett.* **154**, S.53-71
- FALK, H.F. et al. (1998): Calibration of Laser-Ablation ICP-MS - Can We Use Synthetic Standards With Pneumatic Nebulization. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **362**, S.468-472
- FIGG, D.; KAHR, M. S. (1997): Elemental Fractionation of Glass Using Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Appl. Spectrosc.* **51**, S.1185-1192
- FRYER, B.J.; JACKSON, S. E.; LONGERICH, H. P. (1995): Design, Operation and Role of the Laser-Ablation Microprobe Coupled With an Inductively-Coupled Plasma - Mass-Spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth-Sciences. – *Can. Mineralog.* **33**, S.303-312
- GAMALY, E.G. et al. (2001): Mechanisms of Ablation-Rate Decrease in Multiple-Pulse Laser-Ablation. - *Appl. Phys. A* **73**, S.143-149
- GAO, S. et al. (2002): Determination of Forty Two Major and Trace Elements in USGS and NIST SRM Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry. - *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis* **26**, S.181-196
- GARCIA, C.C. et al. (2003): Nanometric in-Depth Characterization of P Diffusion and TiO<sub>2</sub> Anti-Reflective Coatings in Solar Cells by Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **18**, S.779-782
- GARRELIE, F.; CHAMPEAUX, C.; CATHERINOT, A. (1999): Expansion Dynamics of the Plasma Plume Created by Laser- Ablation in a Background Gas. - *Appl. Phys. A* **69**, S.S55-S58
- GEISS, S.; EINAX, J. W. (2001): Comparison of Detection Limits in Environmental-Analysis - Is It Possible? An Approach on Quality Assurance in the Lower Working Range by Verification. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**, S.673-678
- GILSON, G.R. et al. (1988): Nonspectroscopic Interelement Interferences in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. – *Anal. Chem.* **60**, S.1472-1474
- GNEDOVETS, A.G. et al. (1996): Particles Synthesis in Erosive Laser-Plasma in a High-Pressure Atmosphere. - *Appl. Surf. Sci.* **96-98**, S.272-279

- GONZALEZ, J. et al. (2002): Comparison of 193, 213 and 266 Nm Laser Ablation ICP-MS. - J. Anal. Atom. Spectrom. **17**, S.1108-1113
- GRAY, A.L. (1985): Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry. - Analyst **110**, S.551-556
- GUILLONG, M.; GÜNTHER, D. (2002): Effect of Particle Size Distribution on ICP-Induced Elemental Fractionation in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **17**, S.831-837
- GUILLONG, M.; KUHN, H.-R.; GÜNTHER, D. (2003): Application of a Particle Separation Device to Reduce Inductively Coupled Plasma-Enhanced Elemental Fractionation in Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. – Spectrochim. Acta, Part B **58**, S.211-220
- GUIZARD, S. et al. (2002): Femtosecond Laser-Ablation of Transparent Dielectrics - Measurement and Modelization of Crater Profiles. - Appl. Surf. Sci. **186**, S.364-368
- GÜNTHER, D.; MERMET, J.-M. (2000): Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.- In: Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, BEAUCHEMIN, D. et al. (Hrsg.), Elsevier, S.445-501
- GÜNTHER, D.; AUDETAT, A.; HEINRICH, C. A. (1998): Quantitative Analysis of Major, Minor and Trace Elements in Fluid Inclusions Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, S.263
- GÜNTHER, D.; COUSIN, H.; LEOPOLD, I. (1997a): Calibration Studies on Dried Aerosols for Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, S.165
- GÜNTHER, D.; FRISCHKNECHT, R.; KAHLERT, H. J. (1997b): Capabilities of an Argon Fluoride 193 Nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials. - J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, S.939-944
- GÜNTHER, D.; HEINRICH, C. A. (1999): Enhanced Sensitivity in Laser Ablation-ICP Mass Spectrometry Using Helium-Argon Mixtures As Aerosol Carrier. - J. Anal. Atom. Spectrom. **14**, S.1363
- GÜNTHER, D.; JACKSON, S. E.; LONGERICH, H. P. (1999): Laser Ablation and Arc/Spark Solid Sample Introduction into Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers. - Spectrochim. Acta, Part B **54**, S.381-409
- GUSAROV, A.V.; GNEDOVETS, A. G.; SMUROV, I. (2000): Gas-Dynamics of Laser-Ablation - Influence of Ambient Atmosphere. - J. Appl. Phys. **88**, S.4352-4364

- GUSKOV, K. S. (2000): Limiting Depth of the Material Destruction by High-Power Laser-Ablation.- In: HIGH POWER LASER ABLATION III PHIPPS, C. R. (Hrsg.), Spie-Int Society Optical Engineering, S.140-146
- HAGLUND, R. F. et al. (2000): Phase Explosion and Ablation in Fused-Silica Initiated by an Ultrashort-Pulse, Tunable Midinfrared Free-Electron Laser.- In: HIGH POWER LASER ABLATION III PHIPPS, C. R. (Hrsg.), Spie-Int Society Optical Engineering, S.42-51
- HAHN, C.; LIPPERT, T.; WOKAUN, A. (1999): Comparison of the Ablation Behavior of Polymer-Films in the Ir and UV with Nanosecond and Picosecond Pulses. - J. Phys. Chem. B **103**, S.1287-1294
- HAKKANEN, H. J.; KORPPITOMMOLA, J. E. I. (1999): Analysis of Coating Structure by Laser-Induced Plasma Spectrometry.- In: TAPPI ADVANCED COATING FUNDAMENTALS SYMPOSIUM TAPPI (Hrsg.), Tappi Press, S.191-198
- HALICZ, L.; BRENNER, I. B.; YOFFE, O. (1993): Direct Solids Analysis of Geological Samples Using Slurry Nebulization Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **8**, S.475-480
- HALTER, W.E. et al. (2002): Major to Trace Element Analysis of Melt Inclusions by Laser-Ablation ICP-MS: Methods of Quantification. – Chem. Geol. **183**, S.63-86
- HATTENDORF, B.; GÜNTHER, D. (2000): Characteristics and Capabilities of an ICP-MS With a Dynamic Raciton Cell Fro Dry Aerosols and Laser Ablation. – J. Anal. Atom. Spectrom. **15**, S.1125
- HERMON, H. et al. (1999): Analysis of CZT Crystals and Detectors Grown in Russia and the Ukraine by High-Pressure Bridgman Methods. - J. Electron. Mater. **28**, S.688-694
- HIRATA, T.; NESBITT, R. W. (1995): U-Pb Isotope Geochronology of Zircon - Evaluation of the Laser Probe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Technique. - Geochim. Cosmochim. Acta **59**, S.2491-2500
- HOFFMANN, E. (1997): Laserablation-ICP-MS.- Gessellschaft zur Förderung angewandter Optik, Optoelektronik, Quantenelektronik und Spektroskopie e.V. (GOS), Berlin
- HOFFMANN, E. et al. (2002): New Methodical and Instrumental Developments in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. – Spectrochim. Acta, Part B **57**, S.1535-1545
- HOFMANN, S. (1999): From Depth Resolution to Depth Resolution Function - Refinement of the Concept for Delta-Layers, Single Layers and Multilayers. - Surf. Interface Anal. **27**, S.825-834
- HOFMANN, S. (2000): Ultimate Depth Resolution and Profile Reconstruction in Sputter Profiling With AES and SIMS. - Surf. Interface Anal. **30**, S.228-236

- HOFMANN, S.; MIN, K.; SCHUBERT, J. (1997): Depth Profiling - High-Accuracy Profile Reconstruction Using Experimental and Theoretical Depth Resolution Functions. - In: ECASIA 97: 7TH EUROPEAN CONFERENCE ON APPLICATIONS OF SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS OLEFJORD, I.; NYBORG, L.; BRIGGS, D. (Hrsg.), John Wiley & Sons Ltd, S.447-451
- HOLLAND, J.F. et al. (1983): Fast Gas Chromatography-Mass Spectrometry. – Anal. Chem. **55**, S.997A-1010A
- HONIG, R.E.; WOOLSTON, J. R. (1963): Laser-Induced Emission of Electrons, Ions and Neutral Atoms from Solid Surfaces. – Appl. Phys. Lett. **2**, S.138-139
- HORN, I.; GUILLONG, M.; GÜNTHER, D. (2001): Wavelength Dependant Ablation Rates for Metals and Silicate Glasses Using Homogenized Laser Beam Profiles -- Implications for LA-ICP-MS. - Appl. Surf. Sci. **182**, S.91-102
- HORN, I.; GUNTHER, D. (2003): The Influence of Ablation Carrier Gasses Ar, He and Ne on the Particle-Size Distribution and Transport Efficiencies of Laser Ablation-Induced Aerosols - Implications for LA-ICP-MS. – Appl. Surf. Sci. **207**, S.144-157
- HOUK, R.S.; WINGE, R. K.; CHEN, X. S. (1997): High Speed Photographic Study of Wet Droplets and Solid Particles in the Inductively Coupled Plasma. - J. Anal. Atom. Spectrom. **12**, S.1139-1148
- INCZÉDY, J. (Hrsg.) (1998): IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature (The Orange Book).- Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- JACKSON, S.E. et al. (1992): The Application of Laser-Ablation Microprobe - Inductively Coupled Plasma - Mass-Spectrometry (LAM-ICP-MS) to *in-situ* Trace- Element Determinations in Minerals. - Can. Mineralog. **30**, S.1049-1064
- JEONG, S.H. et al. (1999): Effects of Particle-Size Distribution on Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry Signal Intensity during Laser-Ablation of Glass Samples. - Anal. Chem. **71**, S.5123-5130
- KANICKY, V. et al. (1996): Study of UV Laser-Ablation of Nitrided Steels Using Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry. - Collect. Czech. Chem. Commun. **61**, S.1167-1176
- KANICKY, V.; MUSIL, J.; MERMET, J. M. (1997a): Determination of Zr and Ti in 3- $\mu$ m-Thick ZrTiN Ceramic Coating Using Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry. - Appl. Spectrosc. **51**, S.1037-1041
- KANICKY, V. et al. (1997b): Depth Profiling of Thick Layers of Graded Metal Zirconia Ceramic Coatings Using Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry. - Appl. Spectrosc. **51**, S.1042-1046

- KANICKY, V.; OTRUBA, V.; MERMET, J. M. (2000a): Analysis of Tungsten Carbide Coatings by Infrared Laser-Induced Argon Spark With Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission- Spectrometry. - Spectrochim. Acta, Part B **55**, S.1601-1610
- KANICKY, V.; OTRUBA, V.; MERMET, J. M. (2000b): Analysis of Tungsten Carbide Coatings by UV Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectrometry. - Spectrochim. Acta, Part B **55**, S.575-586
- KANICKY, V.; OTRUBA, V.; MERMET, J. M. (2000c): Depth Profiling of Tin-Coated Glass by Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma Emission-Spectrometry With Acoustic-Signal Measurement. - Fresenius J. Anal. Chem. **366**, S.228-233
- KONONENKO, T.V. et al. (1997): Laser-Ablation of Metals and Ceramics in Picosecond-Nanosecond Pulsewidth in the Presence of Different Ambient Atmospheres. - Appl. Surf. Sci. **110**, S.48-51
- KUCHARKOWSKI, R.; VOGT, C. (2002): Simultaneous ICP Atomic-Emission Spectrometry for Accurate Stoichiometric Determination - Application to a YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Superconducting Material System. - J. Anal. Atom. Spectrom. **17**, S.263-269
- KUHN, H.-R.; GÜNTHER, D. (2003): Elemental Fractionation Studies in Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on Laser-Induced Brass Aerosols. - Anal. Chem. **75**, S.747-753
- LABORDA, F.; MEDRANO, J.; CASTILIO, J. R. (2000): Data Acquisition of Transient Signals in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - Anal. Chim. Acta **407**, S.301-309
- LEACH, A.M.; HIEFTJE, G. M. (2001): Standardless Semiquantitative Analysis of Metals Using Single-Shot Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry. - Anal. Chem. **73**, S.2959-2967
- LEACH, A.M.; HIEFTJE, G. M. (2002): Factors Affecting the Production of Fast Transient Signals in Single Shot Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - Appl. Spectrosc. **56**, S.62-69
- LEUNG, A.P.K. et al. (1998): Influence of Gas Environment on Picosecond Laser-Ablation Sampling Efficiency and ICP Conditions. - Anal. Chem. **70**, S.4709-4716
- LI, C.D.; SHANNON, M. A. (1999): A Simplified Cavity Analysis for Estimating Energy Coupling During Laser-Ablation and Drilling of Solids - Experiment. - Appl. Surf. Sci. **150**, S.211-226
- LI, X.H. et al. (2001): Precise <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U Age Determination on Zircons by Laser Ablation Microprobe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Using Continuous Linear Ablation. - Chem. Geol. **175**, S.209-219



- LIU, H.C. et al. (2000): Pb/U Fractionation During Nd-YAG 213 Nm and 266 Nm Laser-Ablation Sampling With Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Appl. Spectrosc.* **54**, S.1435-1442
- LOCHNER, F.; APPLETON, J.; COOKE, M. (1999): Multi-Element Profiling of Human Deciduous Teeth by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Anal. Chim. Acta* **401**, S.299
- LONGERICH, H.P.; GÜNTHER, D.; JACKSON, S. E. (1996a): Elemental Fractionation in Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. - *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, S.538-542
- LONGERICH, H.P.; JACKSON, S. E.; GÜNTHER, D. (1996b): Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, S.899
- LUKYANCHUK, B. et al. (1996): Photophysical Ablation of Organic Polymers - The Influence of Stresses. - *Appl. Surf. Sci.* **106**, S.120-125
- LUKYANCHUK, B. et al. (1997): UV-Laser Ablation of Polyimide - From Long to Ultra-Short Laser- Pulses. - *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **122**, S.347-355
- MAN, B.Y.; WANG, X. T.; WANG, G. T. (1997): Effect of Ambient-Pressure on the Generation and the Propagation of Plasmas Produced by Pulsed-Laser Ablation of Metal Al in Air. - *Appl. Spectrosc.* **51**, S.1910-1915
- MANCINI, R. C. (1993): Hydrodynamic Modeling of Laser-Ablation.- In: *Laser Ablation In Materials Processing : Fundamentals And Applications* BRAREN, B.; DUBOWSKI, J. J.; NORTON, D. P. (Hrsg.), Materials Research Soc, S.63-68
- MANK, A.J.G.; MASON, P. R. D. (1999): A Critical-Assessment of Laser-Ablation ICP-MS As an Analytical Tool for Depth Analysis in Silica-Based Glass Samples. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14**, S.1143-1153
- MAO, X. L.; CHAN, W. T.; RUSSO, R. E. (1993): Buffer Gas Effects on the Ablation Rates of Copper Using a Picosecond Pulsed Nd:YAG Laser.- In: *Laser Ablation In Materials Processing : Fundamentals And Applications* BRAREN, B.; DUBOWSKI, J. J.; NORTON, D. P. (Hrsg.), Materials Research Soc, S.187-190
- MAO, X.L.; CHAN, W. T.; RUSSO, R. E. (1997): Influence of Sample Surface Condition on Chemical-Analysis Using Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectroscopy. - *Appl. Spectrosc.* **51**, S.1047-1054
- MARGETIC, V. et al. (2001): Depth Profiling of Multi-Layer Samples Using Femtosecond Laser Ablation. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16**, S.616-621

- MASON, P.R.D.; MANK, A. J. G. (2001): Depth-Resolved Analysis in Multilayered Glass and Metal Materials Using Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry (La-ICP-MS). - J. Anal. Atom. Spectrom. **16**, S.1381-1388
- MATEO, M.P.; VADILLO, J. M.; LASERNA, J. J. (2001): Irradiance-Dependent Depth Profiling of Layered Materials Using Laser-Induced Plasma Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **16**, S.1317-1321
- McNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. (Hrsg.) (1997): IUPAC Compendium of Chemical Terminology (The Gold Book).- Blackwell Science, Oxford
- MILLER, J. C. (Hrsg.) (1994): Laser Ablation: Principles Und Applications.- In: Springer Series in Materials Science **28**, OSGOOD, R. M. (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin
- MIOTELLO, A.; KELLY, R. (1999): Laser-Induced Phase Explosion - New Physical Problems When a Condensed-Phase Approaches the Thermodynamic Critical- Temperature. - Appl. Phys. A Mat. Sci. Process **69**, S.S67-S73
- MOCHIZUKI, T. et al. (1991): Investigation of Depth Analysis by Icp-MS Using a Laser Ablation Technique. - Bunseki Kagaku **40**, S.875-881
- MOENKE-BLANKENBURG, L. (1989): Laser Microanalysis.- John Wiley, Toronto
- MOENKE-BLANKENBURG, L.; SCHUMANN, T.; GÜNTHER, D. (1992): Quantitative Analysis of Glass Using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission and Mass Spectrometry, Laser Micro-Analysis Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, S.251
- MONTASER, A. (Hrsg.) (1998): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.-, Wiley-VCH, New York
- MOTELICA-HEINO, M.; LECOUSTUMER, P.; DONARD, O. F. X. (2001): Microscale and Macroscale Investigation of Fractionation and Matrix Effects in LA-ICP-MS at 1064 Nm and 266 Nm on Glassy Materials. - J. Anal. Atom. Spectrom. **16**, S.542-550
- MYERS, D.P.; YANG, G. L. P.; HIEFTJE, G. M. (1994): An Inductively-Coupled Plasma Time-Of-Flight Mass-Spectrometer for Elemental Analysis .1. Optimization and Characteristics. - J. Am. Soc. Mass Spectrom. **5**, S.1008-1016
- NIEMAX, K. (2001): Laser-Ablation - Reflections on a Very Complex Technique for Solid Sampling. - Fresenius J. Anal. Chem. **370**, S.332-340
- NORMAN, M.D.; GRIFFIN, W. L.; OREILLY, S. Y. (1998): Quantitative Analysis of Trace Element Abundances in Glasses and Minerals: a Comparison of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Solution Inductively Coupled Plasma Mass

- Spectrometry, Proton Microprobe and Electron Microprobe Data. - J. Anal. Atom. Spectrom. **13**, S.477
- OHATA, M. et al. (2002): Studies on Laser Defocusing Effects on Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Using Emission Signals From a Laser-Induced Plasma. – Spectrochim. Acta, Part B **57**, S.1713-1725
- OLESIK, J.W.; BATES, L. C. (1995): Characterization of Aerosols Produced by Pneumatic Nebulizers for Inductively-Coupled Plasma Sample Introduction - Effect of Liquid and Gas Flow Rates on Volume Based Drop Size Distributions. – Spectrochim. Acta, Part B **50**, S.285-303
- OUTRIDGE, P.M.; DOHERTY, W.; GREGOIRE, D. C. (1996): The Formation of Trace Element-Enriched Particulates During Laser-Ablation of Refractory Materials. - Spectrochim. Acta, Part B **51**, S.1451-1462
- PEARCE, N.J.G.; PERKINS, W. T.; ABELL, I. D. (1992): Mineral Microanalysis by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - J. Anal. Atom. Spectrom. **7**, S.53
- PEARCE, N.J.G. et al. (1997): A Compilation of New and Published Major and Trace-Element Data for NIST SRM-610 and NIST SRM-612 Glass Reference Materials. - Geostand. Newslett. J. Geostand. **21**, S.115-144
- PETTKE, T. et al. (2000): Quadrupole Mass Spectrometry and Optical Emission Spectroscopy: Detection Capabilities and Representative Sampling of Short Transient Signals From Laser-Ablation. - J. Anal. Atom. Spectrom. **15**, S.1149-1155
- PICKHARDT, C.; BECKER, J. S.; DIETZE, H. J. (2000): A New Strategy of Solution Calibration in Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Multielement Trace Analysis of Geological Samples. - Fresenius J. Anal. Chem. **368**, S.173-181
- PLOTNIKOV, A. et al. (2001): Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry (LA-ICP-QMS) for Depth Profile Analysis. - J. Anal. Atom. Spectrom. **16**, S.1290-1295
- PRÄBLER, F. et al. (1996): Quantitative Depth Profiling in Glow Discharge Spectroscopies - A New Deconvolution Technique to Separate Effects of an Uneven Erosion Crater Shape. - Fresenius J. Anal. Chem. **355**, S.840-846
- PROZOROV, R. et al. (1994): Magnetic-Properties of YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Superconductor. - Physica C **233**, S.367-372
- PRUTTON, M.; WILKINSON, D. K.; LOVEDAY, D. A. (2000): Quantitative AES-Mapping and Depth Profiling. - Microchim. Acta **132**, S.225-236

- RAUCH, S.; MORRISON, G. M.; MOLDOVAN, M. (2002): Scanning Laser Ablation-ICP-MS Tracking of Platinum Group Elements in Urban Particles. - *The Science of the Total Environment* **286**, S.243-251
- READY, J. F. (1971): Effects of High-Power Laser Radiation.- Academic Press, New York
- RINGS, S.; SIEVERS, R.; JANSEN, M. (1999): Analysis of the Spatial-Distribution of the Constituting Elements in Amorphous Solids - Laser-Ablation With ICP Spectrometry. – *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, S.165-173
- RUSSO, R.E. et al. (1996): Fundamental Characteristics of Laser-Material Interactions (Ablation) in Noble-Gases at Atmospheric-Pressure Using Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectroscopy. - *Appl. Surf. Sci.* **96-8**, S.144-148
- RUSSO, R.E. et al. (2002a): Femtosecond Laser Ablation ICP-MS. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17**, S.1072-1075
- RUSSO, R.E. et al. (2002b): Laser Ablation in Analytical Chemistry - a Review. - *Talanta* **57**, S.425-451
- SCHROEDER, E.; HAMESTER, M.; KAISER, M. (1998): Properties and Characteristics of a Laser Ablation ICP-MS System for the Quantitative Elemental Analysis of Glasses. - *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, S.292-298
- SHA, L.K.; CHAPPELL, B. W. (1999): Apatite Chemical Composition, Determined by Electron Microprobe and Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, As a Probe into Granite Petrogenesis. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, S.3861
- SHANNON, M.A. et al. (1995): Laser-Ablation Mass Removal Versus Incident Power-Density During Solid Sampling for Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission-Spectroscopy. - *Anal. Chem.* **67**, S.4522-4529
- SINCLAIR, D.J.; KINSLEY, L. P. J.; MCCULLOCH, M. T. (1998): High Resolution Analysis of Trace Elements in Corals by Laser Ablation ICP-MS. - *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, S.1889-1901
- SMITH, M. R.; KOPPENAAL, D. W.; FARMER, O. T. (1994): UV and IR Laser-Ablation for Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry.- In: *Laser Ablation: Mechanisms and Applications II*, MILLER, J. C.; GEOHEGAN, D. B. (Hrsg.), AIP Press, S.117-122
- ST-ONGE, L. (2002): A Mathematical Framework for Modeling the Compositional Depth Profiles Obtained by Pulsed Laser Ablation. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17**, S.1083-1089
- SZILLAT, H.; MAJEWSKI, P.; ALDINGER, F. (1997): Phase-Equilibria in the System Y-Ni-B-C. - *J. Alloys Compounds* **261**, S.242-249
- TAKAGI, H.; NOHARA, M.; CAVA, R. J. (1997): Borocarbide Superconductors - Materials and Physical-Properties. - *Physica B* **237**, S.292-295

- TAKEYA, H.; HIRANO, T.; KADOWAKI, K. (1996): Single-Crystal Growth of Quaternary Superconductor  $\text{Y}_{1-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{C}$  by a Floating-Zone Method. - *Physica C* **256**, S.220-226
- TANNER, S.D. (1992): Space-Charge in ICP-MS - Calculation and Implications. – *Spectrochim. Acta, Part B* **47**, S.809-823
- TÄSCHNER, C. et al. (2001): Deposition of TiN, TiC and  $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$  Coatings by Pulsed D.C. Plasma-Enhanced Chemical-Vapor-Deposition Methods. - *Surf. Coat. Tech.* **142**, S.823-828
- TAYLOR, M.E.; BLANEY, D. L.; CARDELL, G. (2000): Elemental Fractionation in Ultraviolet-Laser Ablation Sampling of Igneous Silicate Minerals Relevant to Mars. - *Appl. Surf. Sci.* **165**, S.166-177
- TIKHONOV, A. N.; ARSENIN, V. Y. (1977): Solutions of Ill-Posed Problems.- Winston&Sons, Washington, D.C.
- TOKAREV, V.N.; LOPEZ, J.; LAZARE, S. (2000): Modeling of High-Aspect-Ratio Microdrilling of Polymers With UV Laser-Ablation. - *Appl. Surf. Sci.* **168**, S.75-78
- TOLAND, H.; PERKINS, B.; LENG, M. J. (2000): A Study of Sclerochronology by Laser Ablation ICP-MS. - *J. Anal. Atom. Spectrom.* **15**, S.1143
- TOMILO, Z. et al. (1999): Growth and Study of Borocarbide Single-Crystals. - *L. Low Temp. Phys.* **117**, S.1635-1639
- TURNER, I. L.; MONTASER, A. (1998): Plasma Generation in ICPMS.- In: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry MONTASER, A. (Hrsg.), Wiley-VCH, New York, S.265-334
- VADILLO, J.M. et al. (1998): Depth-Resolved Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectrometry at Reduced Pressure. - *Surf. Interface Anal.* **26**, S.995-1000
- VAERST, G. et al. (1999): Stoichiometry Control and Mechanical-Properties of NiAl Single-Crystals. - *Intermetallics* **7**, S.237-239
- VAN NUGTEREN-OSINGA, I.C.; BOS, M.; VAN DER LINDEN, W. E. (1988): Impulse/Response Functions of Individual Components of Flow-Injection Manifolds. – *Anal. Chim. Acta* **214**, S.77-86
- VANDECASTEELE, C. et al. (1988): Suppression of Analyte Signal in Inductively-Coupled Plasma/ Mass Spectrometry and the Use of an Internal Standard. - *Anal. Chim. Acta* **211**, S.91-98
- VAUGHAN, M.A.; HORLICK, G. (1988): Oxide, Hydroxide, and Doubly Charged Analyte Species in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry. – *Appl. Spectrosc.* **40**, S.434-444
- VDI Richtlinien (1992): VDI 3198 „Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren“. VDI-Gesellschaft Produktionstechnik

- VOGEL, I.; KUCHARKOWSKI, R.; KRABBES, G. (1997): Titrimetric Determination of the Stoichiometric Composition of Ceramic High-Temperature Superconducting Materials. - Fresenius J. Anal. Chem. **357**, S.69-73
- WAGNER, B. et al. (1999): Determination of Iron and Copper in Old Manuscripts by Slurry Sampling Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. - Spectrochim. Acta, Part B **54**, S.797-804
- WATANABE, K.; IGUCHI, T. (1999): Modeling of Vaporization Processes of Resonant Laser-Ablation. - Appl. Phys. A **69**, S.S845-S848
- WESTHEIDE, J.T.; BECKER, J. S.; BROEKAERT, J. A. C. (1996): Analysis of Ceramic Layers for Solid Oxide Fuel Cells by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy. - J. Anal. Atom. Spectrom. **11**, S.661
- WETZIG, K. et al. (1997): Quantitative Depth Profiling of Thin Layers. - Fresenius J. Anal. Chem. **358**, S.25-31
- YOO, J.H. et al. (2000): Explosive Change in Crater Properties During High-Power Nanosecond Laser-Ablation of Silicon. - J. Appl. Phys. **88**, S.1638-1649

## **Danksagung**

Zunächst möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit in vielfältiger Weise beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Carla Vogt für ihre freundliche Unterstützung bei allen aufgetretenen Problemen und Fragen, ständige Diskussionsbereitschaft sowie ihre Hilfe bei der inhaltlichen und sprachlichen Bearbeitung der Dissertationsschrift. Die unter ihrer Betreuung durchgeführte Arbeit hat mir viel Spaß gemacht. Dazu haben ihre wissenschaftlichen und menschlichen Qualitäten vor allem beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr. K. Wetzig möchte ich mich für die Betreuung der Arbeit und die Diskussionsmöglichkeiten im Rahmen der Doktorandenseminare des IFS sowie seine hilfreichen Bemerkungen hinsichtlich der Dissertationsschrift bedanken.

Herrn Prof. Dr. R. Salzer danke ich für seine Bereitschaft, in dieser Zeit als betreuender Hochschullehrer zu wirken sowie für die Begutachtung der Arbeit.

Herrn Dr. V. Hoffmann danke ich herzlich für sein Interesse an der Arbeit, die freundliche Unterstützung und zahlreiche Diskussionen, die einen direkten oder indirekten Einfluss auf diese Arbeit hatten. Seine Kritik trug immer einen konstruktiven Charakter und regte neue Ideen an.

Herrn Prof. D. Günther danke ich vor allem für den Ansporn am Anfang der Untersuchungen auf dem Gebiet der räumlich aufgelösten Analyse während einer intensiven Zusammenarbeit in Zürich. Aus den vielen nützlichen Diskussionen während der Tagungen flossen neue Anregungen ein, die eine große Wirkung auf den Fortgang der Arbeit hatten. Außerdem möchte ich ihm auch für die Übernahme eines Gutachtens herzlich danken.

Noch ein Dank für die erfolgreiche Zusammenarbeit geht nach Zürich an Herrn Dr. D. Bleiner.

Herrn Dr. S. Baunack danke ich für die AES-Messungen im Bezug auf die Fraktionierungseffekte bei der Ablation supraleitender Borokarbide.

Herrn Dr. R. Kucharkowski, Frau A. Voß und Frau F. Koch möchte ich mich für die von Ihnen durchgeführten ICP-AES- und nasschemischen Charakterisierung von synthetisierten Referenzproben bedanken.

Herrn Dr. H. Wendrock und Herrn Dipl.-Ing. D. Rauser danke ich für die mikroskopischen Aufnahmen der Ablationskrater und der Querschliffe der Schichtsysteme.

Bei Frau Dr. C. Täschner und Herrn Dr. G. Behr möchte ich mich für eine gute Kooperation bedanken. Für die Unterstützung bei der Probenvorbereitung danke ich Frau A. Weckbrodt und Herrn Dipl.-Phys. D. Suptel.

Frau Dr. I. Bäcker danke ich für die von ihr durchgeführten ESMA-Messungen.

Herrn Dr. E. Masherov danke ich für seine Hilfe bei mathematischen Fragestellungen.

Außerdem möchte ich mich bei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden des IFW und speziell bei der Abteilung 33 für das sehr angenehme Klima der Zusammenarbeit bedanken.

Ein ganz großes Dankeschön gilt meiner Frau Elena für ihre endlose Geduld und die liebevolle Unterstützung während dieser Zeit.



## Anhang

Parameter	Größe
<i>ICP</i>	
RF Leistung, W	1350
Gasflußrate, l/min	
Kühlgas	14.0
Hilfsgas	0.7
Trärgas	0.9-1.1 (Ar) 0.65 (He, +0.4 Ar nach der Ablationszelle)
Signalaufnahme	„Peak jumping“
Dwellzeit, ms	10-100*
Punkte pro Peak	1-5
Anzahl der simultan gemessenen Isotope	1-10
<i>Laser</i>	
Wellenlänge, nm	266 (vervierfachte Frequenz der Strahlung, Q-switched)
Pulsenergie, mJ	0.01 – 4
Pulsdauer, ns	4-5
Pulswiederholungsrate, Hz	1 – 20
Kraterdurchmesser, µm	10 – 400 <sup>a</sup>

\* Dwellzeit ist von Volumen der Zwischenspeicher limitiert und hängt von Signalintensität ab. So, sind die Meßintervalle nicht äquidistant, falls die Menge der registrierten Pulse die Speicherkapazität übertrifft.

**Tabelle 9: Parameter der experimentellen Anlage, die bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden.**

## Lebenslauf

Name	Alexei Plotnikov
Geburtsdatum	1. August 1971
Geburtsort	Minsk, Weißrussland
Familienstand	Verheiratet, 1 Kind
Wohnanschrift	Schnorrstr.32 01069 Dresden

### Schulbildung

09/1978 – 06/1981	Grundschule Minsk, Weißrussland
09/1981 – 06/1988	Gymnasium Minsk, Weißrussland

### Studium

09/1988 – 05/1993	Grund- und Hauptstudien der Chemie an der Weißrussischen Staatlichen Universität in Minsk
09/1992 – 06/1993	Diplomarbeit „Untersuchung des Raumladungsgebietes von entartetem Kadmiumoxid mit Methoden der photoelektrochemischen Spektroskopie“
05/1993	Staatsprüfung
06/1993	Abschluss: Dipl.-Chemiker

### Berufliche Tätigkeiten

09/1993 – 02/1998	als Ingenieur im Institut Forschungsinstitut für physikalisch-chemische Probleme, Weißrussische Staatliche Universität, Minsk
02/1998 – 04/1999	als Ingenieur im Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie, Weißrussische Akademie der Wissenschaften, Minsk
seit 05/1999	als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

### Promotion

05/1999 - 07/2003	Dissertation „Beiträge zur räumlich aufgelösten Analyse mittels Scanning Laserablation-ICP-Massenspektrometrie unter besonderer Berücksichtigung von Schichtsystemen und Supraleitern“ an der Technischen Universität Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
-------------------	--

Dresden, den 15.07.2003

## **Erklärung**

Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 erkenne ich an.

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 15.07.2003

Alexei Plotnikov